

Δρ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΡΩΝΗΣ - ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ
ΗΡΩΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ 9, 157 80 ΖΩΓΡΑΦΟΥ
ΤΗΛ: 210 - 772 3825, 772 3143 FAX: 210 - 7723 163
email: dkaronis@central.ntua.gr

Ζωγράφου 8/5/2025

Προς: Εφέτη – Ανακριτή Λάρισας κ. Σωτήριο Μπακαΐμη
Θέμα: Υποβολή Πραγματογνωμοσύνης για το Δυστύχημα των Τεμπών

Αξιότιμε κ. Εφέτη – Ανακριτά,

Σας υποβάλλω προς την πραγματογνωμοσύνη για το τραγικό δυστύχημα που οδήγησε στον αδόκητο θάνατο 57 ανθρώπων το βράδυ της 28ης Φεβρουαρίου 2023.
Η πραγματογνωμοσύνη ανατέθηκε με τη Διάταξη Διορισμού 4/2024 (Αριθμός Δικογραφίας: Φ2023/49α'(ΕΓ4-23/3)).

Με εκτίμηση,

Δημήτριος Καρώνης
Καθηγητής, Μέλος του Συμβουλίου Διοίκησης του ΕΜΠ

Πραγματογνωμοσύνη σε Απάντηση της Διάταξης Διορισμού 4/2024 (Αριθμός Δικογραφίας: Φ2023/49α'(ΕΓ4-23/3)) από τον Εφέτη Ανακριτή Λάρισας κ. Σωτήριο Μπακαΐμη

Συντάκτης: Δημήτριος Καρώνης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Μάιος 2025

Αφιερώνεται στη μνήμη των αθώων θυμάτων του τραγικού δυστυχήματος της 28ης Φεβρουαρίου 2023

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 ... 1
1.1. Εισαγωγή ... 1
1.2. Αντικείμενο της Πραγματογνωμοσύνης ... 1
1.3. Υλικό ... 1
1.4. Διάρθρωση της Αναφοράς ... 5
Κεφάλαιο 2 ... 6
2.1. Φωτιά ... 6
2.2. Ανάφλεξη ... 7
2.3. Όρια Αναφλεξιμότητας ... 8
2.4. Τύποι Συμβάντων Φωτιάς ... 9
2.5. Πύρινες Σφαίρες ... 11
2.6. Συνθήκες Σχηματισμού Εύφλεκτου Νέφους ... 11
2.7. Τα Βασικά Στοιχεία της Ακτινοβολίας της Φωτιάς ... 12
2.8. Στατικό Μοντέλο ... 13
2.8.1. Σχήμα Πύρινης Σφαίρας ... 13
2.8.2. Διάμετρος Πύρινης Σφαίρας ... 13
2.8.3. Διάρκεια Πύρινης Σφαίρας ... 14
2.8.4. Μάζα Καυσίμου που Εμπλέκεται ... 14
2.8.5. Εκπεμπόμενη Θερμική Ακτινοβολία ... 15
2.8.6. Θέση της Πύρινης Σφαίρας ... 15
2.8.7. Συντελεστής Θέασης ... 15
2.8.8. Διαπερατότητα της Ατμόσφαιρας ... 16
2.9. Δυναμικό Μοντέλο ... 16
2.9.1. Σχήμα Πύρινης Σφαίρας ... 16
2.9.2. Μάζα του Εμπλεκόμενου Καυσίμου ... 16
2.9.3. Διάρκεια της Πύρινης Σφαίρας ... 17
2.9.4. Διάμετρος και Θέση της Πύρινης Σφαίρας ... 17
2.9.5. Εκπεμπόμενη Θερμική Ακτινοβολία ... 18
2.9.6. Συντελεστής Θέασης ... 19
2.9.7. Διαπερατότητα της Ατμόσφαιρας ... 19
2.10. Πύρινες Σφαίρες από Εκνεφώματα Υγρών ... 19
2.10.1. Εκνεφώματα Σταγονιδίων ... 19
2.10.2. Οδηγία EN 60079-10-1 για Εκρηκτικές Ατμόσφαιρες ... 21
2.11. Διαδικασίες Υπολογισμού Εκροής Υγρού από Δοχείο ... 24
2.11.1. Διαδικασία Υπολογισμών TNO ... 24
2.11.2. Διαδικασία Υπολογισμών ADAM ... 26
Κεφάλαιο 3 ... 29
3.1. Έλαια Μετασχηματιστών ... 29
3.2. Σημείο Ανάφλεξης ... 30
3.3. Μονωτικά Υλικά Μετασχηματιστών – Σχηματισμός Αερίων ... 30
3.4. Έλαια Σιλικόνης ... 31
3.5. Αιτίες Σχηματισμού Αερίων σε Μετασχηματιστές ... 31
3.5.1. Θερμική Αποσύνθεση του Ελαίου ... 32
3.5.2. Χημική Αποσύνθεση του Ελαίου ... 32
3.5.3. Θερμική Αποσύνθεση Κυτταρινούχου Υλικού ... 33

3.5.4. Αποσύνθεση λόγω Μερικής Εκφόρτισης ... 34
3.5.5. Διάσπαση από Ηλεκτρικό Τόξο ... 34
3.6. Αναφλεξιμότητα Ελαίων Σιλικόνης ... 35
3.7. Θερμική Αποικοδόμηση των Πολυδιμεθυλοσιλοξανίων ... 36
3.7.1. Αποπολυμερισμός ... 36
3.7.2. Αντίδραση Τυχαίας Διάσπασης ... 37
3.7.3. Κυκλικά Διμεθυλοσιλοξάνια ... 37
3.7.4. Καύση Πολυδιμεθυλοσιλοξανίων ... 40
3.8. Εργασίες Δοκιμών Καύσης Ελαίων Σιλικόνης ... 42
3.8.1. Δοκιμές Ανάφλεξης με Φρέσκο Έλαιο ... 42
3.8.2. Εργαστηριακές Δοκιμές Ελέγχου Ανάφλεξης με Επιβολή Τόξου ... 46
3.8.3. Δοκιμές Πεδίου Ελέγχου Ανάφλεξης με Επιβολή Τόξου ... 50
Κεφάλαιο 4 ... 56
4.1. Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες ... 56
4.1.1. Μονοαρωματικοί Υδρογονάνθρακες ... 56
4.1.2. Σχηματισμός Μονοαρωματικών Υδρογονανθράκων σε Συνθήκες Καύσης .. 58
4.1.3. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες ... 61
4.1.4. Σχηματισμός Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε Συνθήκες Καύσης 62
4.1.5. Παρουσία Μονοαρωματικών Υδρογονανθράκων στο Έδαφος ... 70
4.1.6. Μετακίνηση Ξυλολίου στο Έδαφος ... 77
4.2. Άλλες Οργανικές Ενώσεις ... 79
4.2.1. Καρβονυλικές Ενώσεις ... 80
4.2.2. Εκπομπές από Καύση Πολυμερών ... 82
4.3. Ποσοτικοποίηση Εκπομπών από Καύση ... 86
4.4. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις στο Έδαφος ... 89
4.5. Όρια Ρύπων στο Έδαφος ... 91
Κεφάλαιο 5 ... 97
5.1. Δειγματοληψίες – Δείγματα ... 97
5.2. Κατηγορίες Ενώσεων ... 98
5.3. Συνοπτικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων ... 99
5.3.1. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 12 ... 99
5.3.2. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 42 ... 100
5.3.3. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 51 ... 102
5.3.4. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 12 ... 102
5.3.5. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 13 ... 102
5.3.6. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 17 ... 104
5.3.7. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 23 ... 107
5.3.8. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 25 ... 107
5.3.9. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 33 ... 107
5.3.10. Μονοαρωματικοί Υδρογονάνθρακες στα Δείγματα Πολυμερών ... 108
5.4. Απαντήσεις στα Ερωτήματα ... 109
5.4.1. Ερώτημα 1: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από την ίδια τη σύσταση των υλικών των δειγμάτων που αναλύθηκαν; ... 109

5.4.2. Ερώτημα 2: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τα φορολογικά και λοιπά στοιχεία-έγγραφα φόρτωσης της εμπορικής αμαξοστοιχίας; 110
5.4.3. Ερώτημα 3: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τα υλικά κατασκευής των συγκρουσθεισών επιβαταμαξών, φορταμαξών και ηλεκτραμαξών; 111
5.4.4. Ερώτημα 4: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τη σύσταση και τα ειδικότερα χαρακτηριστικά του ελαίου (σιλικόνης) ψύξης των μετασχηματιστών (Μ/Σ) των ηλεκτραμαξών των συγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών; 112
5.4.5. Ερώτημα 5: Σε τι κατά την γνώμη του οφείλεται το καταγραφέν από τις κάμερες φαινόμενο «πύρινης σφαίρας» («fireball») και με ποιο μηχανισμό εκδηλώθηκε αυτό; 112
5.4.6. Ερώτημα 6: Είναι δυνατή η καύση του ελαίου (σιλικόνης) ψύξης των μετασχηματιστών (Μ/Σ) των ηλεκτραμαξών των συγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών; Εάν ναι, υπό ποιες συνθήκες; 122

Κεφάλαιο 1

1.1. Εισαγωγή

Η παρούσα αναφορά περιλαμβάνει την πραγματογνωμοσύνη για το τραγικό δυστύχημα που συνέβη στις 28-02-2023 στην περιοχή των Τεμπών, όπου συγκρούστηκαν δύο αμαξοστοιχίες και είχε ως αποτέλεσμα τον αδόκητο θάνατο 57 επιβαινόντων. Η ανάθεση της πραγματογνωμοσύνης έγινε με τη Διάταξη Διορισμού 4/2024 (Αριθμός Δικογραφίας: Φ2023/49α'(ΕΓ4-23/3)) από τον Εφέτη Ανακριτή Λάρισας κ. Σωτήριο Μπακαΐμη στις 15-03-2024. Στις 21-03-2024 απεστάλη στον Πρύτανη του ΕΜΠ Καθηγητή Ιωάννη Χατζηγεωργίου το με ΑΠ 103/21-03-2024 σχετικό έγγραφο ενημέρωσης σχετικά με τη διαδικασία ορκωμοσίας ενώπιον Ανακριτή του Πρωτοδικείου. Η σχετική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Πρωτοδικείο Αθηνών στις 01-04-2024.

1.2. Αντικείμενο της Πραγματογνωμοσύνης

Όπως αναφέρεται στη Διάταξη Διορισμού 4/2024, το αντικείμενο της πραγματογνωμοσύνης ήταν η απάντηση στα ακόλουθα ερωτήματα:

1) Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από την ίδια τη σύσταση των υλικών των δειγμάτων που αναλύθηκαν;
2) Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τα φορολογικά και λοιπά στοιχεία-έγγραφα φόρτωσης της εμπορικής αμαξοστοιχίας;
3) Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τα υλικά κατασκευής των συγκρουσθεισών επιβαταμαξών, φορταμαξών και ηλεκτραμαξών;
4) Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τη σύσταση και τα ειδικότερα χαρακτηριστικά του ελαίου (σιλικόνης) ψύξης των μετασχηματιστών (Μ/Σ) των Ηλεκτραμαξών των συγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών;
5) Σε τι κατά την γνώμη του οφείλεται το καταγραφέν από τις κάμερες φαινόμενο «πύρινης σφαίρας» («fireball») και με ποιο μηχανισμό εκδηλώθηκε αυτό;
6) Είναι δυνατή η καύση του ελαίου (σιλικόνης) ψύξης των μετασχηματιστών (Μ/Σ) των Ηλεκτραμαξών των συγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών; Εάν ναι, υπό ποιες συνθήκες;
7) να επισημάνει - υποδείξει ό,τι άλλο κρίνει βάσει των επιστημονικών του γνώσεων και των διαπιστώσεών του ως σημαντικό.

Την αιτιολογημένη απάντηση επί των ερωτημάτων αυτών και τις επισημάνσεις υποδείξεις του ο εν λόγω διορισθείς πραγματογνώμονας θα περιλάβει στην έκθεση-γνωμοδότηση που θα συντάξει εγγράφως και θα καταθέσει νομίμως.

1.3. Υλικό

Το υλικό που απεστάλη από τη Γραμματεία του Εφέτη Ανακριτή για να μελετηθεί και να ληφθεί υπόψη στη σύνταξη της πραγματογνωμοσύνης αποτυπώνεται στη συνέχεια.

- Στις 11-04-2024 απεστάλη μέσω courier το αναφερόμενο στην Διάταξη Διορισμού υλικό, ήτοι:
  - Το με ΑΠ 2179_Φ.706.12/23-03-2023 έγγραφο της ΔΙΠΥΝ Λάρισας με θέμα "Ορισμός Πραγματογνώμονα-ων", η 14/24-03-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας προς τη Χημική Υπηρεσία Λάρισας και το με ΑΠ ΕΜΠ 12/10-05-2023 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών του Γενικού Χημείου του Κράτους με θέμα: "Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν του ΑΠ 14/24-03-2023 έγγραφο του Εφετείου Λάρισας"
  - Το με ΑΠ ΕΜΠ 27/30-06-2023 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών του Γενικού Χημείου του Κράτους με θέμα "Απαντήσεις σε ερωτήματα του Εφετείου Λάρισας" και το με ΑΠ 110/27-6-2023 έγγραφο του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας

- Το με ΑΠ ΕΜΠ 30/28-07-2023 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών του Γενικού Χημείου του Κράτους με θέμα "Απάντηση σε ερώτημα ποσοτικοποίησης ξυλολίου" μαζί με το από 25-07-2023 μήνυμα ηλεκτρονικού ταχυδρομείου του Δικαστικού Πραγματογνώμονα Απόστολου Βασιλάκου και η από 28-07-2023 απάντηση σε αυτό
- Το με ΑΠ ΕΜΠ 43/13-10-2023 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών του Γενικού Χημείου του Κράτους με θέμα "Αποστολή αντιγράφων πρωτογενών δεδομένων" και το με ΑΠ 169/13-10-2023 έγγραφο του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας
- Η με ΑΠ 136/7-8-2023 παραγγελία προς τη Χημική Υπηρεσία Λάρισας, το με ΑΠ ΕΜΠ 30/18-8-2023 έγγραφο της Χημικής Υπηρεσίας Λάρισας με θέμα "Λήψη Δειγμάτων που αφορούν στο σιδηροδρομικό δυστύχημα", η με ΑΠ 142/21-08-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας, η με ΑΠ 167/02-10-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας, το με ΑΠ ΕΜΠ 39/05-09-2023 έγγραφο της Χημικής Υπηρεσίας Λάρισας με θέμα "Δειγματοληψία πειστηρίων που αφορούν στο σιδηροδρομικό δυστύχημα" με συνημμένα το με ΑΠ 1019/21/1-ρζ'/31-08-2023 έγγραφο του Τμήματος Τροχαίας Λάρισας και το από 30-08-2023 μήνυμα ηλεκτρονικού ταχυδρομείου, η με ΑΠ 173/24-10-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας, το με ΑΠ ΕΜΠ 48/02-10-2023 έγγραφο της Χημικής Υπηρεσίας Λάρισας με θέμα "Αποστολή Πρωτοκόλλου Δειγματοληψίας Κατασχεμένων πειστηρίων", το από 03-10-2023 αποδεικτικό παράδοσης-παραλαβής, το με ΑΠ ΕΜΠ 55/26-10-2023 έγγραφο της Χημικής υπηρεσίας Λάρισας με θέμα "Αποστολή Πρωτοκόλλου Δειγματοληψίας 1-14/25-10-2023", το με ΑΠ 1019/21/1-ρη'/28-09-2023 έγγραφο του Τμήματος Τροχαίας Λάρισας μαζί με το με ΑΠ 9001/13/1909-ε'/30-09-2023 έγγραφο του Τμήματος Εγκληματολογικών Ερευνών Λάρισας, το με ΑΠ ΕΜΠ 51/22-11-2023/16-01-2024 έγγραφο της Β Χ.Υ Αθηνών με θέμα "Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των με ΑΠ 136/7-8-2023 και 142/21-08-2023 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας", το με ΑΠ ΕΜΠ 42/13-10-2023/21-12-2023 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών με θέμα "Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων κατασχεμένων πειστηρίων που ελήφθησαν κατόπιν των με ΑΠ 136/07-08-2023 και 142/21-08-2023 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας"
- Το με ΑΠ ΕΜΠ79/30-01-2024 έγγραφο της ΕΛ.Υ.Τ Θεσσαλονίκης με θέμα "Διαβίβαση λόγω αρμοδιότητας", το με ΑΠ ΕΜΠ3/7-02-2024 έγγραφο του Αυτοτελούς Τμήματος Χημικοτεχνικής Δασμολογίου με θέμα "Απάντηση σε έγγραφο της Ελεγκτικής Υπηρεσίας Τελωνείων Θεσσαλονίκης", το με ΑΠ ΔΔΘΕΚΑ Α115900ΕΞ 2024 ΕΜΠ/08-02-2024 έγγραφο του Α΄ Τμήματος της Διεύθυνσης Δασμολογικών Θεμάτων, Ειδικών Καθεστώτων και απαλλαγών και η με ΑΠ 11/23-01-2024 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας.
- Η από 19-06-2023 έκθεση πραγματογνωμοσύνης των Απόστολου Βασιλάκου και Σταύρου Μπατζόπουλου και οι από 21-08-2023 διορθώσεις επί της από 19-06-2023 έκθεσης πραγματογνωμοσύνης των κκ. Απόστολου Βασιλάκου και Σταύρου Μπατζόπουλου
- Το με ΑΠ 1898_Φ.706.6 έγγραφο του Ανακριτικού Γραφείου της ΔΙΠΥΝ Λάρισας με θέμα "Υποβολή Έκθεσης Απλής Αυτοψίας"
- Το με ΑΠ 5785_Φ.706.7/06-07-2023 έγγραφο του Ανακριτικού Γραφείου της ΔΙΠΥΝ Λάρισας με θέμα "Υποβολή Συμπληρωματικής Έκθεσης Αυτοψίας και Διερεύνησης Αιτιών Πυρκαγιάς" και η με ΑΠ 12/23-03-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας
- Βιντεοληπτικό υλικό και ανάλυση δύο βίντεο που αποτυπώνουν την σύγκρουση σε καρέ
- Η με ΑΠ 97/12-06-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας και το με ΑΠ 33052/23/Τ10/12-06-2023 έγγραφο της Hellenic Train – Ανώνυμη Σιδηροδρομική Εταιρεία

- Έντυπο της εταιρείας Bayer με τα χαρακτηριστικά του ελαίου σιλικόνης
- Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας ελαίου σιλικόνης
- Τεχνικά Χαρακτηριστικά Μετασχηματιστή Ηλεκτράμαξας
- Έγγραφο με τίτλο "Ηλεκτρονικοί μετατροπείς ισχύος σε σιδηροδρομικές εφαρμογές"

- Στις 27-05-2024 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας απεστάλη το με ΑΠ 384.24.Γ3/27-05-2024 έγγραφο της Hellenic Train (με τα συνημμένα αυτού στην γερμανική γλώσσα)
- Στις 31-05-2024 ταχυδρομικώς συμπληρωματικό υλικό και συγκεκριμένα:
  - Η από 28-02-2023 έκθεση αυτοψίας του Α/Β' Μπαρμπούτη του Α.Τ Τεμπών
  - Το με ΑΠ SieMo Gr./OUT/0331/13-12-2023 έγγραφο της Siemens Mobiliy AE με θέμα "Διαβίβαση επιστολής Siemens Mobility GmbH" με συνημμένο έγγραφο από 12-12-2023 της Siemens Mobility GmbH, συνταχθέν στην αγγλική συνοδευόμενο από επίσημη μετάφραση, μαζί με το με ΑΠ SieMo Gr./OUT/0321/16-11-2023 έγγραφο της Siemens Mobiliy AE με θέμα "Παραγγελία-168/2023" και το από 17-10-2023 μήνυμα ηλεκτρονικού ταχυδρομείου με θέμα "υπ' αριθμ. 168 παραγγελία και επισυναπτόμενα αυτής" και η με ΑΠ 168/11-10-2023 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας
  - Το με ΑΠ SieMo Gr./OUT/0349/09-02-2024 έγγραφο της Siemens Mobiliy AE με θέμα "Διαβίβαση απαντητικής επιστολής Siemens Mobility GmbH" με συνημμένο έγγραφο από 08-02-2024 της Siemens Mobility GmbH , συνταχθέν στην αγγλική συνοδευόμενο από επίσημη μετάφραση, και η με ΑΠ 8/15-01-2024 παραγγελία του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας
  - Δελτία συντήρησης των τριών εμπλεκόμενων ηλεκτραμαξών
  - Φωτογραφίες του μετασχηματιστή της επιβατικής αμαξοστοιχίας IC62
  - Δελτίο Δεδομένων ασφαλείας του αφρού που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατάσβεση
  - Το από Ιούλιο του 2023 πόρισμα σιδηροδρομικού ατυχήματος 28.02.2023 στη περιοχή Ευαγγελισμός Λάρισας της Επιτροπής Διερεύνησης Ανεξάρτητων Πραγματογνωμόνων Οικογενειών
  - Η από 04-01-2024 προκαταρκτική τεχνική έκθεση σχετικά με έρευνα στην περιοχή Κουλούρι στο χώρο φύλαξης των συντριμμιών στις 15-16 Νοεμβρίου 2023 της Επιτροπής Διερεύνησης Ανεξάρτητων Πραγματογνωμόνων Οικογενειών
  - Το από Φεβρουάριο του 2024 πόρισμα σιδηροδρομικού ατυχήματος 28.02.2023 στη περιοχή Ευαγγελισμός Λάρισας της Επιτροπής Διερεύνησης Ανεξάρτητων Πραγματογνωμόνων Οικογενειών προσκομισθέν στις 22-02-2024
  - Το από Φεβρουάριο του 2024 πόρισμα σιδηροδρομικού ατυχήματος 28.02.2023 στη περιοχή Ευαγγελισμός Λάρισας της Επιτροπής Διερεύνησης Ανεξάρτητων Πραγματογνωμόνων Οικογενειών προσκομισθέν στις 28-02-2024
  - Η από Ιανουάριο 2024 τεχνική έκθεση του κ. Αναστάσιου Δέδε
  - Η από 01-12-2023 τεχνική έκθεση πραγματογνωμοσύνης των κκ. Στυλιανού και Νικολάου Κακαμούκα
  - Η από 19-01-2024 συμπληρωματική τεχνική έκθεση πραγματογνωμοσύνης των κκ. Στυλιανού και Νικολάου Κακαμούκα
  - Η από 08-02-2024 συνοπτική τεχνική έκθεση διαπιστώσεων του κ. Βασίλειου Κοκοτσάκη
  - Η από 18-02-2024 τεχνική έκθεση κ. του Βασίλειου Κοκοτσάκη
  - Η από 07-03-2024 ειδική συμπληρωματική τεχνική έκθεση του κ. Βασίλειου Κοκοτσάκη
  - Η από 21-03-2024 ειδική συμπληρωματική τεχνική έκθεση Νο2 (τελική) του κ. Βασίλειου Κοκοτσάκη
  - Η από 13-05-2024 επικαιροποιημένη τεχνική έκθεση του κ. Βασίλειου Κοκοτσάκη
- Στις 04-06-2024 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας το με ΑΠ ΕΜΠ 12/09-04-2024/31-05-2024 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών με θέμα "Εξετάσεις δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των με ΑΠ 122/26-3-2024 και 173/05-04-2024 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας".

- Στις 18-08-2024 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας τα συνημμένα στο με ΑΠ 384.24.Γ3/27-05-2024 έγγραφο της Hellenic Train μεταφρασμένα επίσημα στην ελληνική γλώσσα.
- Στις 20-09-2024 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας η τεχνική έκθεση του κ. Yves Carton που συντάχθηκε για λογαριασμό της Hellenic Train.
- Στις 30-09-2024 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας η γνωμοδότηση του Καθηγητή Faisal Khan.
- Στις 01-11-2024 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας η από 24-10-2024 έκθεση του τεχνικού συμβούλου κ. Αχιλλέα Μιχόπουλου.
- Στις 31-01-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας
  - το με ΑΠ ΕΜΠ 25/30-08-2024/13-01-2025 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών με θέμα "Εξετάσεις δειγμάτων εσωτερικής επένδυσης βαγονιού"
  - το με ΑΠ ΕΜΠ 13/23-04-2024/09-01-2025 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών με θέμα "Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των με ΑΠ 180/11-04-2024 και 193/17-04-2024 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας"
  - βιντεοληπτικό υλικό από την διέλευση της εμπορικής αμαξοστοιχίας από την Λεπτοκαρυά
  - το με ΑΠ ΕΜΠ 19/12-07-2024/15-11-2024 έγγραφο της Β Χ.Υ Αθηνών με θέμα "Ποσοτικά στοιχεία ξυλολίου και ταυτοποίηση άγνωστης ουσίας"
  - η υπ' αριθμ. 263481/24/20-12-2024 γνωμοδότηση για τη χημική ανάλυση δειγμάτων ελαίου σιλικόνης από το Γενικό Χημείο του Κράτους της Γκλαβόπουλος Χ.Δ & ΣΙΑ ΕΕ
  - το Παράρτημα 3 της επικαιροποιημένης έκθεσης (15/5/2024) του κ. Βασίλειου Κοκοτσάκη
  - η από 28-11-2024 έκθεση του τεχνικού συμβούλου κ. Αχιλλέα Μιχόπουλου
  - η από 12-01-2025 έκθεση του τεχνικού συμβούλου κ. Αχιλλέα Μιχόπουλου
  - η από Ιανουάριο 2025 τεχνική έκθεση επαναξιολόγησης αποτελεσμάτων εξέτασης δειγμάτων του δυστυχήματος των Τεμπών από το Γενικό Χημείο του Κράτους του κ. Νικόλαου Κάρναβου
- Στις 03-02-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας η από 03-02-2025 αίτηση του κ. Maurizio Capotorto.
- Στις 04-02-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας το με ΑΠ ΕΜΠ 17/25-06-2024/03-02-2025 έγγραφο της Β Χ.Υ. Αθηνών με θέμα "Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των με ΑΠ 231/21-05-2024 και 281/28-05-2024 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας"
- Στις 14-02-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας απεστάλη η από 16-02-2024 έκθεση του Δρ. Paul Jowett σχετικά με την πρόκληση και εξάπλωση πυρκαγιάς που προέκυψε από σιδηροδρομικό ατύχημα κοντά στον Ευαγγελισμό της Λάρισας στις 28- 28 Φεβρουαρίου 2023.
- Στις 20-03-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας απεστάλησαν
  - το με αριθμ.πρωτ. ΕΜΠ 51/22-11-2023/16-01-2024 έγγραφο της Β Χ.Υ Αθηνών με θέμα «Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των υπ' αριθμ. πρωτ. 136/7-8-2023 και 142/21-08-2023 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας»
  - το με αριθμ.πρωτ. ΕΜΠ 13/23-04-2024/09-01-2025 έγγραφο της Β Χ.Υ Αθηνών με θέμα «Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των υπ'αριθμ. πρωτ.180/11-04-2024 και 193/17-04-2024 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας»
  - από το με αριθμ.πρωτ. ΕΜΠ 17/25-06-2024/03-02-2025 έγγραφο της Β Χ.Υ Αθηνών με θέμα «Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν των υπ'αριθμ. πρωτ.231/21-05-2024 και 281/28-05-2024 εγγράφων του Εφετείου Λάρισας» , οι εκθέσεις εξέτασης που αφορούν τα δείγματα 1-19
  - το με αριθμ. πρωτ. ΕΜΠ 23/29-07-2024/08-01-2025 έγγραφο της Β Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών με θέμα «Εκθέσεις εξέτασης δειγμάτων που ελήφθησαν κατόπιν του υπ' αριθμ. 376/26-7-2024 εγγράφου του Εφετείου Λάρισας»

- Στις 26-03-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας το με ΑΠ 157 έγγραφό του Εφέτη Ανακριτή Λάρισας, σχετικά με την πιστοποίηση της γνησιότητας των βίντεο καταγραφής της εμπορικής αμαξοστοιχίας 63503 από τις σήραγγες Πλαταμώνα και Τεμπών.
- Στις 01-04-2025 μέσω ηλεκτρονικής αλληλογραφίας τα βίντεο που απεικονίζουν την διέλευση της εμπορικής αμαξοστοιχίας 63503, μαζί με τις με ΑΠ 3022-21-8925_4/27-03-2025 και 3022_21_8925_5/27-03-2025 εκθέσεις της Διεύθυνσης Εγκληματολογικών Ερευνών

Πέραν του υλικού που απεστάλη από τον Εφέτη Ανακριτή Λάρισας, χρησιμοποιήθηκαν δημοσιεύσεις της διεθνούς επιστημονικής βιβλιογραφίας σε θέματα που θα μπορούσαν να συσχετίσουν μέρος των ευρημάτων των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Γενικό Χημείο του Κράτους στα πλαίσια της διερεύνησης του τραγικού συμβάντος με το αντικείμενο της πραγματογνωμοσύνης. Οι σχετικές πηγές αναφέρονται ως παραπομπές στις σελίδες της αναφοράς.

1.4. Διάρθρωση της Αναφοράς

Η αναφορά περιέχει τα εξής μέρη:

1. Εισαγωγή
2. Πύρινες Σφαίρες
3. Έλαια Σιλικόνης
4. Υδρογονάνθρακες – Προϊόντα Καύσης
5. Απαντήσεις στα Ερωτήματα

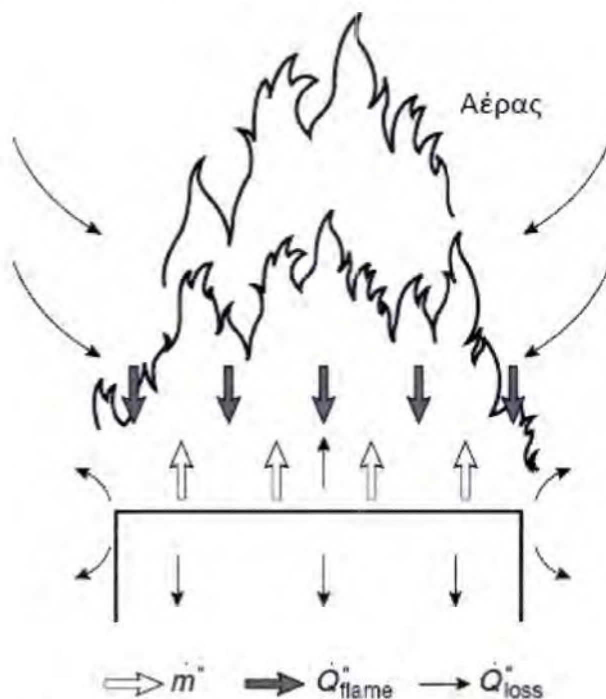
Κεφάλαιο 2

2.1. Φωτιά

Η φωτιά ή η καύση είναι συνήθως το αποτέλεσμα της αντίδρασης καυσίμου και οξυγόνου που συνδυάζονται σε κατάλληλες αναλογίες και με μια πηγή θερμότητας. Η κατανάλωση ενός υλικού από μια φωτιά είναι μια χημική αντίδραση στην οποία η θερμαινόμενη ουσία συνδυάζεται με οξυγόνο. Παράγεται θερμότητα, φως, καπνός και προϊόντα καύσης. Η φωτιά είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ χημικών και φυσικών διεργασιών. Η καθαρή παραγωγή θερμότητας από μια πυρκαγιά περιλαμβάνει τόσο αντιδράσεις παραγωγής θερμότητας όσο και αντιδράσεις απορρόφησης θερμότητας, με περισσότερη θερμότητα να παράγεται από ό,τι απορροφάται. Απαιτείται ενέργεια με τη μορφή θερμότητας:

1. Για την παραγωγή ατμών και αερίων με εξάτμιση ή αποσύνθεση στερεών και υγρών. Η πραγματική καύση συνήθως περιλαμβάνει αέρια ή ατμούς αναμεμιγμένους στενά με μόρια οξυγόνου.
2. Για να ενεργοποιήσει τα μόρια του οξυγόνου και των εύφλεκτων ατμών σε συνδυασμό μεταξύ τους, εκκινώντας έτσι μια χημική αντίδραση.

Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την πρόκληση καύσης ποικίλλει σημαντικά. Το υδρογόνο μπορεί να αναφλεγεί από μικροσκοπικούς σπινθήρες ή απλά μπορεί να αναφλεγεί από στατικό ηλεκτρισμό που παράγεται καθώς τα αέρια ή οι ατμοί εκκενώνονται από αγωγούς στον αέρα. Άλλα υλικά, όπως το διχλωρο μεθάνιο, απαιτούν τόσο μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να αναφλεγούν που μερικές φορές θεωρούνται μη εύφλεκτα.
Οι βασικές αλληλεπιδράσεις μιας φωτιάς με το περιβάλλον της απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Διάγραμμα καιόμενης επιφάνειας

Αυτό το απλοποιημένο μοντέλο μιας φλεγόμενης επιφάνειας δείχνει πώς η ροή των ατμών καυσίμου διατηρείται με μεταφορά θερμότητας από τη φλόγα στην επιφάνεια. Ο μέγιστος ρυθμός καύσης ($\dot{m}''$) επιτυγχάνεται όταν επιτευχθεί μια κατάσταση σταθερής κατάστασης, όπως εκφράζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$\dot{m}'' = \frac{\dot{Q}''_{flame} - \dot{Q}''_{loss}}{LH_g}, \text{ kg/sec} \quad (1)$$

όπου: $\dot{m}''$ = ρυθμός μάζας καυσίμου, kg/s

$\dot{Q}''_{flame}$ = ροή θερμότητας από τη φλόγα στην επιφάνεια, kW/m²

$\dot{Q}''_{loss}$ = απώλεια θερμότητας από την επιφάνεια εκφρασμένη ως ροή μέσω της επιφάνειας, kW/m²

LH_g = θερμότητα εξάτμισης (αεριοποίησης), kJ/kg

Η εξίσωση (1) και το Σχήμα 1.1 περιέχουν την ουσία της κατανόησης της φωτιάς και της συμπεριφοράς της φωτιάς, συγκεκριμένα, το ρόλο της μεταφοράς θερμότητας στον προσδιορισμό της διαδικασίας καύσης.

2.2. Ανάφλεξη

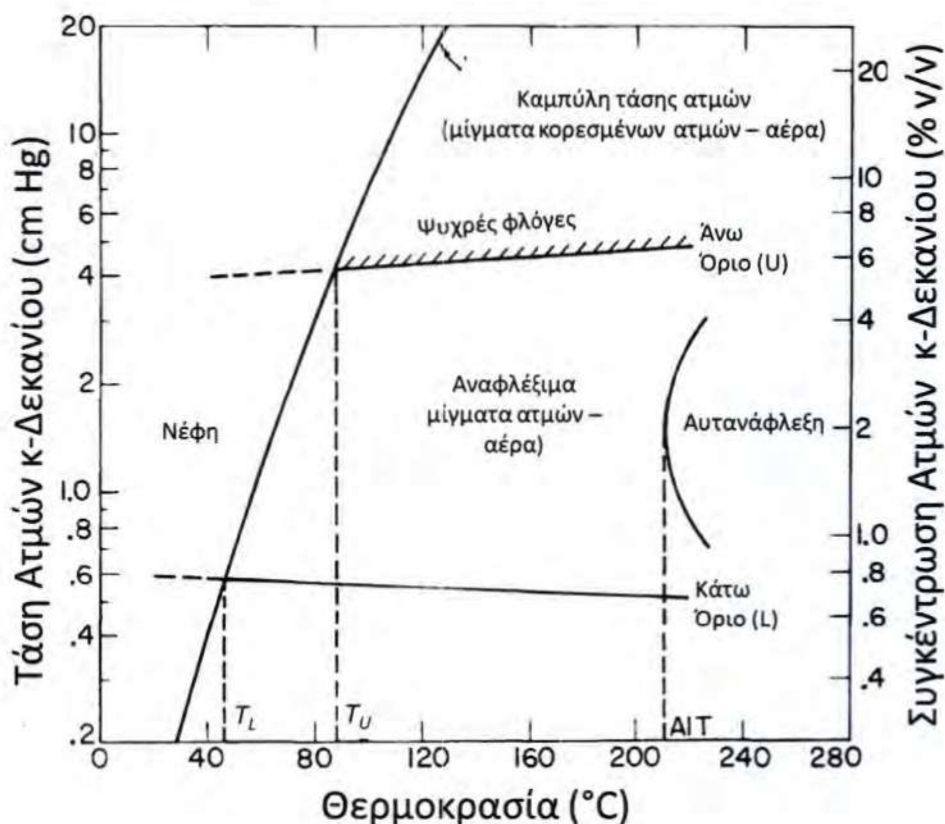
Η ανάφλεξη είναι η διαδικασία με την οποία ξεκινά η αυτοσυντηρούμενη καύση. Έτσι, για ένα εύφλεκτο μίγμα ατμών/αέρα (δηλαδή η συγκέντρωση καυσίμου βρίσκεται εντός σαφώς καθορισμένων ορίων αναφλεξιμότητας), η εισαγωγή της πηγής ανάφλεξης με τη μορφή σπινθήρα ή μικρής φλόγας θα έχει ως αποτέλεσμα τη διάδοση φλόγας μέσω του μίγματος. Η συνάφεια αυτής της διαδικασίας με τα συμπυκνωμένα καύσιμα (υγρά και στερεά) απεικονίζεται καλύτερα εξετάζοντας την έννοια του σημείου ανάφλεξης για τα υγρά καύσιμα. Το σημείο ανάφλεξης ορίζει την κρίσιμη κατάσταση υπό την οποία ένα καύσιμο μπορεί να αναφλεγεί και αναφέρεται στην ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία υπάρχει εύφλεκτο μίγμα ατμών – αέρα πάνω από την επιφάνεια του υγρού. Μπορεί να μετρηθεί σε συσκευή κλειστού δοχείου. Το σημείο ανάφλεξης κλειστού δοχείου αντιστοιχεί στη θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών ισορροπίας είναι ίση με το κατώτερο όριο αναφλεξιμότητας. Η εισαγωγή μιας βοηθητικής πηγής ανάφλεξης στον ελεύθερο χώρο πάνω από την επιφάνεια του υγρού προκαλεί μια γρήγορη εμφάνιση φλόγας. Μπορεί να μετρηθεί στη συσκευή κλειστού δοχείου Pensky-Martens.

Το σημείο ανάφλεξης του ανοικτού δοχείου μετριέται υπό συνθήκες όπου οι ατμοί καυσίμου μπορούν να διαχυθούν μακριά από την επιφάνεια του υγρού. Είναι η χαμηλότερη χύδην θερμοκρασία υγρού στην οποία παρατηρείται αναλαμπή φλόγας όταν υπάρχει πηγή ανάφλεξης στο χείλος του δοχείου που καθορίζεται στην πρότυπη δοκιμή. Όλοι οι ατμοί καυσίμου εντός των ορίων αναφλεξιμότητας καταναλώνονται στιγμιαία, αλλά η καύση δε διατηρείται. Μετριέται στη συσκευή ανοιχτού δοχείου Cleveland. Το σημείο ανάφλεξης ανοικτού δοχείου είναι υψηλότερο από το σημείο ανάφλεξης κλειστού δοχείου.

Για να ακολουθήσει την ανάφλεξη η συνεχής καύση του υγρού, η θερμοκρασία του πρέπει να αυξηθεί στο σημείο καύσης, το οποίο μπορεί επίσης να μετρηθεί στη συσκευή ανοικτού δοχείου Cleveland. Η εισαγωγή μιας πηγής ανάφλεξης στο μίγμα ατμών – αέρα πάνω από την επιφάνεια του υγρού θα δώσει μια αναλαμπή φλόγας, αλλά αυτό θα ακολουθηθεί από παρατεταμένη καύση. Η θερμοκρασία του σημείου καύσης είναι υψηλότερη από το σημείο ανάφλεξης ανοιχτού δοχείου.

Τόσο για τα υγρά καύσιμα όσο και για τα στερεά, η έναρξη της καύσης συμβαίνει στην αέρια φάση. Απαιτείται ενέργεια για τη μετατροπή επαρκούς ποσότητας καυσίμου στη φάση ατμών για τη δημιουργία ενός εύφλεκτου μίγματος ατμών – αέρα κοντά στην επιφάνεια. Για τα περισσότερα υγρά καύσιμα, αυτή είναι απλώς μια διαδικασία εξάτμισης, αλλά σχεδόν όλα τα στερεά καύσιμα πρέπει να υποβληθούν σε χημική αποσύνθεση πριν απελευθερωθούν εύφλεκτα αέρια. Η ελάχιστη θερμοκρασία που σχετίζεται με το σχηματισμό ενός εύφλεκτου μίγματος στην επιφάνεια του καυσίμου προσδιορίζεται εύκολα για τα υγρά καύσιμα ως η θερμοκρασία του υγρού. Ωστόσο, αν και ακριβώς τα ίδια φαινόμενα σημείου ανάφλεξης και σημείου καύσης μπορούν να παρατηρηθούν για καύσιμα στερεά, η διαδικασία περιλαμβάνει μη αναστρέψιμες χημικές μεταβολές και μπορούν να οριστούν μόνο με όρους επιφανειακής θερμοκρασίας. Αυτή η επιφανειακή θερμοκρασία συνήθως δεν μετριέται και είναι

συνηθέστερο να προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά ανάφλεξης των εύφλεκτων στερεών ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης ροής θερμότητας. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο τύπος ανάφλεξης απαιτεί την παρουσία μιας βοηθητικής πηγής ανάφλεξης. Στην πράξη, οι πιλοτικές θερμοκρασίες ανάφλεξης των στερεών επηρεάζονται από την κίνηση του αέρα, το ρυθμό θέρμανσης και το μέγεθος και το σχήμα της κλίνης καυσίμου. Για το λόγο αυτό, τα μετρούμενα χαρακτηριστικά αναφλεξιμότητας ενός στερεού εξαρτώνται από τη συγκεκριμένη μέθοδο δοκιμής που χρησιμοποιείται.[1]



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα αναφλεξιμότητας – τάσης ατμών συστήματος ατμών – αέρα σε διάφορες θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση (για κ-δεκάνιο)

2.3. Όρια Αναφλεξιμότητας

Ένα εύφλεκτο αέριο μίγμα καύσιμου και οξειδωτικού είναι αυτό που, όταν αναφλεγεί, θα διαδώσει τη φλόγα πέρα από την επίδραση της πηγής ανάφλεξης. Όλα τα εύφλεκτα αέρια και οι εύφλεκτοι ατμοί υγρών ή στερεών σχηματίζουν εύφλεκτα μίγματα σε περιορισμένο εύρος εύφλεκτων συγκεντρώσεων, ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση και τη φύση του οξειδωτικού. Οι κρίσιμες συγκεντρώσεις καυσίμων είναι γνωστές ως όρια αναφλεξιμότητας ή όρια εκρηκτικότητας του συστήματος και ορίζονται ως το φτωχό σε καύσιμο ή κατώτερο όριο (L) και το πλούσιο σε καύσιμο ή ανώτατο όριο (U). Αυτά τα όρια είναι συνήθως σε εκατοστιαία αναλογία όγκου και αναφέρονται σε ομοιογενή εύφλεκτα μίγματα ατμού – οξειδωτικού. Δεδομένου ότι τα όρια αναφλεξιμότητας ποικίλλουν ανάλογα με τη θερμοκρασία και δεδομένου ότι ο σχηματισμός ατμών ενός καύσιμου στην υγρή ή στερεά του κατάσταση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, είναι χρήσιμο να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα συγκέντρωσης-θερμοκρασίας αναφλεξιμότητας του τύπου

[1] Arthur E. Cote, Editor-in-Chief: "Fire Protection Handbook", 20th Edition, Volumes I and II, National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts, 2008, ISBN: 978-0-87765-758-3

που φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Ένα τρισδιάστατο διάγραμμα για να συμπεριληφθεί η επίδραση της πίεσης θα απαιτηθεί για τον πλήρη προσδιορισμό των περιοχών αναφλεξιμότητας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, τα αναφλέξιμα μίγματα ενός εύφλεκτου συστήματος υγρού – αέρα μπορεί να αποτελούνται από νέφος (σταγονίδια + κορεσμένος ατμός + αέρας), κορεσμένα μίγματα ατμού – αέρα (καμπύλη τάσης ατμών) ή μίγματα καθαρού ατμού – αέρα (περιοχή πέρα από τις θερμοκρασίες κορεσμένων ατμών). Το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο το υγρό μπορεί να σχηματίσει εύφλεκτες συγκεντρώσεις ατμών ορίζεται από τα όρια θερμοκρασίας αναφλεξιμότητας (T_L και T_U). Οι τομές αυτών των ορίων θερμοκρασίας με την καμπύλη τάσης ατμών καθορίζουν τα όρια συγκέντρωσης αναφλεξιμότητας (L και U) σε συνθήκες ισορροπίας υγρού-ατμού. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι περιοχές αναφλεξιμότητας για τα μίγματα ατμού – αέρα διευρύνονται, ιδιαίτερα στην πλούσια σε καύσιμο πλευρά. Τελικά, η θερμοκρασία μπορεί να είναι επαρκής για την παραγωγή αυτανάφλεξης των μειγμάτων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.2.

Το κατώτερο όριο θερμοκρασίας (T_L) έχει μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον επειδή καθορίζει την ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία πρέπει να θερμανθεί ένα καύσιμο υγρό ή στερεό για να σχηματίσει ένα εύφλεκτο μίγμα ατμού – αέρα, δηλαδή το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας (L). Στην πράξη, αυτή η θερμοκρασία αντιστοιχεί περίπου στο σημείο ανάφλεξης του καύσιμου, το οποίο προσδιορίζεται υπό λιγότερο ιδανικές συνθήκες (διάδοση φλόγας προς τα κάτω και ανομοιόμορφα μίγματα) από εκείνες που χρησιμοποιούνται στους προσδιορισμούς ορίων αναφλεξιμότητας (ανοδική διάδοση και ομοιόμορφα μίγματα). Τα σημεία ανάφλεξης κλειστού δοχείου είναι οι πιο αξιόπιστες τιμές. Είναι προφανές από το Σχήμα 2.2 ότι εύφλεκτα νέφη, εκνεφώματα ή αφροί μπορούν να σχηματιστούν κάτω από το σημείο ανάφλεξης ή το T_L του καύσιμου. Ωστόσο, οι ενεργειακές απαιτήσεις ανάφλεξης είναι πολύ πιο σοβαρές από ό, τι για καθαρά μίγματα ατμού – αέρα. Τα χαρακτηριστικά αναφλεξιμότητας των νεφών αναμένεται να προσεγγίσουν τη συμπεριφορά ατμών τους όταν το μέγεθος σταγονιδίων του νέφους είναι μικρότερο από περίπου 10 μm.[2]

2.4. Τύποι Συμβάντων Φωτιάς

- Στιγμιαία Ανάφλεξη (Flash Fire)
  Η ταχεία καύση ενός μίγματος εύφλεκτων ατμών και αέρα κατά την οποία η φλόγα διέρχεται μέσα από το μίγμα με ταχύτητα μικρότερη από την ταχύτητα του ήχου, έτσι ώστε να δημιουργείται αμελητέα καταστροφική υπερπίεση.



[2] Joseph M. Kuchta: "Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries, A Manual", U.S. Bureau of Mines, Bulletin 680, 1985

- Πίδακας Φωτιάς (Jet Fire)
  Η καύση υλικών που εκλύονται από ένα άνοιγμα με μεγάλη ορμή.



- Λίμνη Φωτιάς (Pool Fire)
  Η καύση υλικού που εξατμίζεται από στρώμα υγρού (λίμνη).



- Πύρινη Σφαίρα (Fireball)
  Μια πυρκαγιά, που καίγεται αρκετά γρήγορα ώστε η καιόμενη μάζα να ανυψώνεται στον αέρα ως νέφος ή σφαίρα.



- BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion)
  Έκρηξη διογκούμενου νέφους ατμών που δημιουργούνται από βρασμό υγρού.



2.5. Πύρινες Σφαίρες

Η πύρινη σφαίρα (ή πυρόσφαιρα) ορίζεται ως "φωτιά, που καίγεται επαρκώς γρήγορα ώστε η καιόμενη η μάζα να ανυψωθεί στον αέρα ως νέφος ή σφαίρα". Μια πύρινη σφαίρα λαμβάνει χώρα όταν ένα εύφλεκτο υγρό, αέριο ή σκόνη απελευθερώνεται ξαφνικά και έχει περιορισμένη ανάμιξη με τον αέρα πριν από την ανάφλεξη. Αυτό το γεγονός διαφέρει από μια ταχεία ανάφλεξη (flash fire που παρατηρείται όταν ένα εύφλεκτο νέφος στον ανοικτό αέρα βρει μια πηγή ανάφλεξης), ή μια έκρηξη νέφους ατμών, στο ότι η έκλυση εύφλεκτου υλικού αναφλέγεται πριν από την ανάμιξη με τον εξωτερικό αέρα. Το συμβάν της καύσης με πύρινη σφαίρα περιλαμβάνει επομένως την παράσυρση και ανάμιξη με τον περιβάλλοντα αέρα καθώς καίγεται. Η καύση λαμβάνει χώρα κυρίως στο εξωτερικό στρώμα της πύρινης σφαίρας, όπου το πλούσιο σε καύσιμα νέφος αναμιγνύεται με τον περιβάλλοντα αέρα. Καθώς τα αέρια στο εσωτερικό της πύρινης σφαίρας θερμαίνονται, η άνωση αυξάνεται και η πύρινη σφαίρα ανυψώνεται καθώς διαστέλλεται.

Υπάρχουν διάφορα σενάρια που μπορούν να οδηγήσουν σε μια πύρινη σφαίρα, όπως:

Η ανάφλεξη μιας έκλυσης εύφλεκτου υλικού κατά τη διάρκεια ενός συμβάντος BLEVE.

- Η ανάφλεξη ενός νέφους ατμών πλούσιου σε καύσιμο.
- Η ανάφλεξη μιας έκλυσης υγροποιημένου αερίου εντός αγωγού, όπου του πίδακα φωτιάς (jet fire) προηγείται μια πύρινη σφαίρα.
- Η ανάφλεξη μιας ξαφνικής απελευθέρωσης εύφλεκτου υλικού μετά από συμβάν έντονου βρασμού.
- Μια απελευθέρωση εύφλεκτων ατμών σε ένα κτίριο και επακόλουθη ανάφλεξη.
- Ανάφλεξη εκρηκτικών ή προωθητικών υλικών.
- Εκτόνωση μιας ανάφλεξης μέσα σε κλειστό χώρο.

Αυτός ο τύπος καύσης είναι σχετικά αργός, δεδομένου ότι η ταχύτητα της καύσης περιορίζεται από το χρόνο παρασυρόμενου αέρα και το χρόνο ανάμιξης. Συνεπώς, δεν υπάρχει σχετικό κύμα έκρηξης. Η πύρινη σφαίρα, ωστόσο, ενέχει κίνδυνο ακτινοβολίας, καθώς η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση εκπέμπεται ακτινικά.[3]

2.6. Συνθήκες Σχηματισμού Εύφλεκτου Νέφους

Όλα τα εκρηκτικά νέφη ατμών (vapor cloud explosion, VCE) προκύπτουν από την ανάφλεξη ενός εύφλεκτου νέφους που σχηματίστηκε λόγω της απελευθέρωσης μεγάλης ποσότητας εύφλεκτου εξατμιζόμενου υγρού ή αερίου από δεξαμενή αποθήκευσης, δοχείο επεξεργασίας ή μεταφοράς ή αγωγό.

Ωστόσο, δεν θα οδηγήσουν απαραίτητα όλες αυτές οι εκροές σε VCE. Σε γενικές γραμμές, πρέπει να υπάρχουν αρκετές συνθήκες για να συμβεί έκρηξη νέφους ατμών με καταστροφική υπερπίεση.

- Πρώτον, το απελευθερωμένο υλικό πρέπει να είναι εύφλεκτο και σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης ή θερμοκρασίας. Παραδείγματα κατάλληλων υλικών είναι τα υγραέρια (προπάνιο, βουτάνιο), τα συνήθη εύφλεκτα υγρά ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και πιέσεις (κυκλοεξάνιο, νάφθα) και τα μη υγροποιημένα εύφλεκτα αέρια (μεθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο).
- Δεύτερον, πρέπει να σχηματιστεί ένα νέφος πριν από την ανάφλεξη (φάση διασποράς). Εάν η ανάφλεξη συμβεί αμέσως κατά την απελευθέρωση, θα συμβεί μια ταχεία ανάφλεξη που από μόνη της που προκαλεί εκτεταμένη τοπική βλάβη από τη θερμική ακτινοβολία. Ωστόσο, σημαντικές πιέσεις λόγω έκρηξης που προκαλούν εκτεταμένη ζημιά δεν είναι πιθανό να συμβούν. Εάν το νέφος αφεθεί να σχηματιστεί για μια χρονική περίοδο μέσα σε μια περιοχή διεργασίας και στη συνέχεια να αναφλεγεί, οι πιέσεις λόγω έκρηξης που

[3] Morgan J. Hurley (Editor): "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 5th Edition, Volume I, Springer, New York, 2016, ISBN 978-1-4939-2565-0

διαδίδονται μακριά από το κέντρο του νέφους μπορούν να οδηγήσουν σε εκτεταμένες ζημιές σε μια ευρεία περιοχή. Οι καθυστερήσεις ανάφλεξης από ένα έως πέντε λεπτά θεωρούνται οι πιο πιθανές για πρόκληση έκρηξης νέφους ατμών, αν και έχουν τεκμηριωθεί σημαντικά περιστατικά με καθυστερήσεις ανάφλεξης τόσο χαμηλές όσο λίγα δευτερόλεπτα και μεγαλύτερες από 30 λεπτά.

- Τρίτον, ένα μέρος του νέφους πρέπει να βρίσκεται εντός της περιοχής αναφλεξιμότητας του υλικού. Ένα νέφος ατμών θα έχει γενικά τρεις περιοχές - μια πλούσια περιοχή κοντά στο σημείο απελευθέρωσης, μια φτωχή περιοχή στην άκρη του νέφους και μια περιοχή μεταξύ τους που είναι εντός των ορίων αναφλεξιμότητας. Το ποσοστό του νέφους ατμών σε κάθε περιοχή ποικίλλει, ανάλογα με πολλούς διαφορετικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της ποσότητας του υλικού που απελευθερώνεται, της πίεσης κατά την απελευθέρωση, του μεγέθους του ανοίγματος εκροής (όλοι τους όροι που αφορούν στην πηγή της εκροής), του βαθμού περιορισμού του νέφους και του ανέμου, της υγρασίας και άλλων περιβαλλοντικών επιπτώσεων.
- Τέταρτον, τα αποτελέσματα έκρηξης που προκαλούνται από εκρήξεις νεφών ατμών καθορίζονται από την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Όσο πιο γρήγορα διαδίδεται η φλόγα μέσω του εύφλεκτου νέφους, τόσο υψηλότερη θα είναι η υπερπίεση στο νέφος, γεγονός που θα αυξήσει τα εκρηκτικά αποτελέσματα έξω από το νέφος. Αυτό σημαίνει ότι ο τρόπος διάδοσης της φλόγας είναι πολύ σημαντικός. Γενικά, ο τρόπος διάδοσης της φλόγας θα είναι μια γρήγορη ανάφλεξη (deflagration). Υπό εξαιρετικές συνθήκες μπορεί να συμβεί έκρηξη.

Όταν η ανάφλεξη συμβαίνει σε ένα εύφλεκτο νέφος σε ηρεμία, η φλόγα θα αρχίσει να διαδίδεται μακριά από το σημείο ανάφλεξης. Τα προϊόντα καύσης διαστέλλονται προκαλώντας ροή μπροστά από τη φλόγα. Αρχικά αυτή η ροή θα είναι στρωτή. Υπό στρωτές ή σχεδόν στρωτές συνθήκες, οι ταχύτητες φλόγας για κανονικούς υδρογονάνθρακες είναι της τάξης των 5 έως 30 m/s, οι οποίες είναι πολύ χαμηλές για να προκαλέσουν σημαντική υπερπίεση έκρηξης. Υπό αυτές τις συνθήκες, δηλαδή εάν ο ρυθμός καύσης δεν ενταθεί, το νέφος ατμών απλώς θα καεί και το γεγονός περιγράφεται ως μεγάλη πυρκαγιά.

2.7. Τα Βασικά Στοιχεία της Ακτινοβολίας της Φωτιάς

Όλες οι πυρκαγιές εκπέμπουν θερμική ακτινοβολία. Κατά τη μοντελοποίηση της θερμικής ακτινοβολίας από πυρκαγιές που αφορούν εύφλεκτα υγρά και αέρια, η φλόγα συνήθως αναπαρίσταται ως ένα απλό γεωμετρικό σχήμα (κώνος, κεκλιμένος κύλινδρος κ.λπ.) που εκπέμπει ακτινοβολία από την επιφάνειά του. Η ακόλουθη εξίσωση χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τον υπολογισμό της έντασης της θερμικής ακτινοβολίας σε οποιαδήποτε συγκεκριμένη θέση "στόχου" έξω από τη φλόγα.[4,5,6,7]

$$q_i = q_s \cdot F \cdot \tau \qquad (2)$$

όπου: q_i = ροή θερμικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο στόχο λόγω της θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την πύρινη σφαίρα, kW/m^2 (Btu/(h·ft^2))

---

[4] C.J.H. van den Bosch, R.A.P.M. Weterings (Editors): "Methods for the calculation of physical effects – due to releases of hazardous materials (liquids and gases) – 'Yellow Book'", CPR 14E, 3rd Edition, The Hague, 2005, https://publications.tno.nl/publication/34634119/QIKv78/TNO-2005-yellow.pdf

[5] William E. Martinsen, Jeffrey D. Marx: "An Improved Model for the Prediction of Radiant Heat from Fireballs" 1999 International Conference and Workshop on Modeling Consequences of Accidental Releases of Hazardous Materials, San Francisco, California, September 28 - October 1, 1999, https://proceedings.aiche.org/conferences/international-conference-and-workshop-on-modeling-and-mitigation-consequences-accidental-releases/1999/proceeding/paper/improved-model-prediction-radiant-heat-fireballs

[6] R.F. Cracknell and A.J. Carsley: "Cloud Fires - A Methodology for Hazard Consequence Modelling", ICHEME Symposium Series No. 141, 1997, pp. 139-150, https://www.icheme.org/media/10325/xiii-paper-13.pdf

[7] TNV BLEV (Fireball) Theory Review & Validation, 2023

q_s = μέση ροή θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την "επιφάνεια" της πύρινης σφαίρας, kW/m^2 (Btu/(h·ft^2))

F = συντελεστής θέασης από το στόχο προς την πύρινη σφαίρα, αδιάστατος

τ = διαπερατότητα ατμόσφαιρας, αδιάστατη

Η σοβαρότητα των τραυματισμών και η έκταση των ζημιών που μπορεί να προκληθούν από τη θερμική ακτινοβολία μιας πυρκαγιάς εξαρτώνται από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, q_i, και τη διάρκεια έκθεσης σε αυτό το επίπεδο ροής θερμότητας. Δεδομένου ότι οι πύρινες σφαίρες διαρκούν για λίγα μόνο δευτερόλεπτα, η διάρκεια έκθεσης συνήθως ορίζεται ίση με το διάρκεια της πύρινης σφαίρας.

Οι μέθοδοι για την πρόβλεψη των συνεπειών της θερμικής ακτινοβολίας από τις πύρινες σφαίρες περιλαμβάνουν συνήθως στοιχεία ή μοντέλα για τον ορισμό ή τον υπολογισμό των ακόλουθων παραγόντων.

- Εκπεμπόμενη θερμική ακτινοβολία της πύρινης σφαίρας
- Γεωμετρικός παράγοντας προβολής
- Ατμοσφαιρική διαπερατότητα
- Διάρκεια της πύρινης σφαίρας

Οι παράμετροι εισόδου για αυτά τα μοντέλα είτε θα υπολογίζονται από υποδείγματα είτε θα βασίζονται σε παραδοχές.

Για παράδειγμα, οι ακόλουθες παράμετροι απαιτούνται για την εισαγωγή στα περισσότερα μοντέλα γεωμετρικού συντελεστή θέασης.

- Σχήμα πύρινης σφαίρας πυρκαγιάς (υποθετικό)
- Μέγεθος πύρινης σφαίρας (υπολογιστικό)
- Μάζα καυσίμου που συμμετέχει στην πύρινη σφαίρα (απαιτείται από την εξίσωση μεγέθους της πύρινης σφαίρας)
- Θέση της πύρινης σφαίρας σε σχέση με το στόχο (υποθετικό)
- Προσανατολισμός του στόχου σε σχέση με την πύρινη σφαίρα (υποθετικό)

2.8. Στατικό Μοντέλο

Η πύρινη σφαίρα είναι ένα δυναμικό φαινόμενο. Συνήθως, μια πύρινη σφαίρα αρχίζει τη ζωή της ως μια μικρή σφαίρα φωτιάς που βρίσκεται κοντά στο επίπεδο του εδάφους. Κατά τη διάρκεια των επόμενων δευτερολέπτων, η πύρινη σφαίρα μεγαλώνει σε μέγεθος, φτάνοντας σύντομα στη μέγιστη διάμετρό της. Η πύρινη σφαίρα αρχίζει να αιωρείται και ανυψώνεται από το έδαφος καθώς η θερμότητα της φωτιάς εξατμίζει σταγονίδια υγρού και αυξάνει τη θερμοκρασία του εναπομείναντος μίγματος ατμών, αέρα και προϊόντων αντίδρασης. Καθώς η σφαίρα ανυψώνεται, το περιορισμένο απόθεμα καυσίμου καταναλώνεται και η πύρινη σφαίρα παύει να υπάρχει.

Παρά τη δυναμική αυτή συμπεριφορά, τα περισσότερα μοντέλα ακτινοβολίας της πύρινης σφαίρας που χρησιμοποιούνται, αντιμετωπίζουν την πύρινη σφαίρα ως ένα στατικό γεγονός στο οποίο η πύρινη σφαίρα έχει σταθερό μέγεθος, εκπέμπει ακτινοβολούμενη θερμότητα με σταθερό ρυθμό και βρίσκεται σε σταθερή θέση σε σχέση με το επίπεδο αναφοράς. Αυτός ο τύπος μοντέλου αποτελείται γενικά από οκτώ βασικά στοιχεία ή υπομοντέλα.

2.8.1. Σχήμα Πύρινης Σφαίρας

Σχεδόν όλα τα μοντέλα πύρινης σφαίρας αντιμετωπίζουν την πύρινη σφαίρα ως τέλεια σφαίρα. Βίντεο και άλλες παρατηρήσεις τυχαίων και πειραματικών πύρινων σφαιρών δείχνουν ότι οι περισσότερες πύρινες σφαίρες πυρκαγιάς μπορούν εύλογα να περιγραφούν ως σφαιρικές πάνω από στο μεγαλύτερο μέρος της διάρκειάς τους.

2.8.2. Διάμετρος Πύρινης Σφαίρας

Τα στατικά μοντέλα συνήθως υποθέτουν ότι η πύρινη σφαίρα φθάνει ακαριαία στη μέγιστη διάμετρό της και διατηρεί αυτό το μέγεθος για όλη τη διάρκεια της πύρινης σφαίρας. Σχεδόν

όλα τα στατικά μοντέλα υπολογίζουν τη διάμετρο της πύρινης σφαίρας χρησιμοποιώντας μια εξίσωση της ακόλουθης μορφής, η οποία συνδέει τη μέγιστη διάμετρο της πύρινης σφαίρας με τη μάζα του καυσίμου που εμπλέκεται στην πύρινη σφαίρα.

$$D = k \cdot m_f^{\,n} \qquad (3)$$

όπου D = μέγιστη διάμετρος πύρινης σφαίρας, m

m_f = μάζα καυσίμου, kg

k και n = σταθερές

Στα δημοσιευμένα μοντέλα, η σταθερά k κυμαίνεται από 2,97 έως 6,48. Η συνηθέστερη τιμή του εκθέτη n είναι το 1/3, αν και ορισμένα μοντέλα χρησιμοποιούν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές. Η ακόλουθη μορφή της εξίσωσης, η οποία αναπτύχθηκε από τον Roberts, χρησιμοποιείται ευρέως (εξίσωση υπολογισμού HSE).

$$D = 5{,}8 \cdot m_f^{\,1/3} \qquad (4)$$

Η αντίστοιχη έκφραση του TNO της Ολλανδίας (Dutch Organization for Applied Scientific Research) είναι η ακόλουθη:

$$D = 6{,}48 \cdot m_f^{\,0{,}325} \qquad (5)$$

2.8.3. Διάρκεια Πύρινης Σφαίρας

Η εξίσωση για τη διάρκεια της πύρινης σφαίρας πυρός έχει συνήθως την ακόλουθη μορφή, η οποία σχετίζεται με τη διάρκεια ή τη διάρκεια ζωής της πύρινης σφαίρας με τη μάζα του καυσίμου που συμμετέχει στην πύρινη σφαίρα.

$$t_d = k \cdot m_f^{\,n} \qquad (6)$$

όπου: t_d = διάρκεια πύρινης σφαίρας, s

Στα δημοσιευμένα μοντέλα, οι τιμές των σταθερών k και n κυμαίνονται από 0,23 έως 2,61 και από 0,0966 έως 0,333, αντίστοιχα. Η εκδοχή του TNO:

$$t_d = 0{,}852 \cdot m_f^{\,0{,}26} \qquad (7)$$

Το Health and Safety Executive του Ηνωμένου Βασιλείου (HSE) ανέπτυξε το ακόλουθο σύνολο δύο εξισώσεων για τη διάρκεια. Οι εξισώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως. Η αλλαγή του εκθέτη από 1/3 σε 1/6 αναφέρεται ότι αντικατοπτρίζει την αλλαγή στη συμπεριφορά μιας πύρινης σφαίρας καθώς αυξάνεται η μάζα του καυσίμου.

$$t_d = 0{,}45 \cdot m_f^{\,1/3} \text{ αν } m_f < 37.000 \text{ kg} \qquad (8α)$$

$$t_d = 2{,}60 \cdot m_f^{\,1/6} \text{ αν } m_f > 37.000 \text{ kg} \qquad (8β)$$

2.8.4. Μάζα Καυσίμου που Εμπλέκεται

Η μάζα του καυσίμου που εμπλέκεται στην πύρινη σφαίρα αποτελεί αναπόσπαστο μέρος των εξισώσεων για τη διάμετρο και τη διάρκεια της πύρινης σφαίρας. Η μάζα αυτή μπορεί να είναι η ίδια με τη μάζα που περιέχεται στο δοχείο πριν από τη διάρρηξή του, αλλά μπορεί να επίσης να είναι μικρότερη από αυτή την ποσότητα - ιδιαίτερα εάν το ποσό της υπερθέρμανσης είναι μικρό.

Διάφοροι συγγραφείς έχουν προτείνει διαφορετικές σχέσεις μεταξύ της μάζας που απελευθερώνεται και της μάζας που εμπλέκεται στην πύρινη σφαίρα πυρκαγιάς. Οι Crocker και Napier πρότειναν τις ακόλουθες κατευθυντήριες γραμμές.

> Η μάζα που εμπλέκεται ισούται με τη μάζα που απελευθερώνεται εάν η αδιαβατική ανάφλεξη (γλώσσα φωτιάς) υπερβαίνει το 50%. Διαφορετικά, η μάζα που εμπλέκεται ισούται με το διπλάσιο της αδιαβατικής ανάφλεξης.

Με βάση τις εργασίες των Hasegawa και Sato, ο Roberts πρότεινε τους ακόλουθους κανόνες.

> Η εμπλεκόμενη μάζα ισούται με τη μάζα που απελευθερώνεται εάν η αδιαβατική ανάφλεξη υπερβαίνει το 35%, και μηδέν εάν η αδιαβατική ανάφλεξη ισούται με μηδέν. Προτείνεται γραμμική παρεμβολή μεταξύ αυτών των δύο ορίων.

Το βιβλίο του Center for Chemical Process Safety (CCPS) του American Institute of Chemical Engineers, Guidelines for Evaluating the Characteristics of Vapor Cloud Explosions, Flash Fires, and BLEVEs, προτείνει την ακόλουθη παραλλαγή των κανόνων του Roberts.

Η εμπλεκόμενη μάζα ισούται με τη μάζα που απελευθερώνεται, εάν η αδιαβατική ανάφλεξη υπερβαίνει το 1/3. Διαφορετικά, η εμπλεκόμενη μάζα ισούται με το τριπλάσιο της αδιαβατικής ανάφλεξης.

Αυτή η παραλλαγή παρέχει τα πιο συντηρητικά αποτελέσματα, δεδομένου ότι η μάζα του καυσίμου που βάζει στην πύρινη σφαίρα πάντα ισούται ή υπερβαίνει την ποσότητα που υπολογίζεται με οποιαδήποτε από τις άλλες δύο μεθόδους.

2.8.5. Εκπεμπόμενη Θερμική Ακτινοβολία

Οι εξισώσεις για τον υπολογισμό της εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας (*SEP*) συνήθως συσχετίζουν την *SEP* με την πίεση στο δοχείο τη στιγμή της έκρηξης. Δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως. Ο Roberts ανέπτυξε την ακόλουθη εξίσωση, η οποία προβλέπει το κλάσμα της συνολικής διαθέσιμης θερμικής ενέργειας που εκπέμπεται από την πύρινη σφαίρα.

$$f = 0{,}27 \cdot p^{0{,}32} \qquad (9)$$

όπου: f = κλάσμα θερμότητας που ακτινοβολείται, αδιάστατο

p = πίεση διάρρηξης, MPa

Αφού υπολογιστεί το κλάσμα της θερμότητας που εκπέμπεται, χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση για τον υπολογισμό της επιφανειακής εκπεμπόμενης ισχύος της πύρινης σφαίρας.

$$q_s = \frac{f \cdot m_f \cdot H_c}{\pi \cdot D^2 \cdot t_d} \qquad (10)$$

όπου: H_c = θερμότητα καύσης (θερμογόνος δύναμη) του καυσίμου, kJ/kg

$m_f \cdot H_c$ = συνολική ποσότητα διαθέσιμης θερμικής ενέργειας, kJ

$\pi \cdot D^2$ = επιφάνεια της πύρινης σφαίρας (θεωρώντας κανονική σφαίρα), m^2

Με πρώτη ματιά, η εξίσωση αυτή φαίνεται να δείχνει ότι η εκπεμπόμενη θερμική ακτινοβολία, q_s, είναι ανάλογη της μάζας του καυσίμου που συμμετέχει στην πύρινη σφαίρα.

Ωστόσο, εάν η διάρκεια και η διάμετρος της πύρινης σφαίρας είναι και οι δύο ανάλογες προς την κυβική ρίζα της μάζας του εμπλεκόμενου καυσίμου, η *SEP* που προβλέπεται από τη μέθοδο αυτή είναι ανεξάρτητη από τη μάζα του καυσίμου. Αντίθετα, εάν είτε η διάμετρος είτε η διάρκεια δεν είναι ανάλογη του $m_f^{1/3}$, τότε η πρόβλεψη της *SEP* θα επηρεαστεί από τις αλλαγές στη μάζα.

Η άλλη συνήθης μέθοδος χρησιμοποιεί μια ενιαία εξίσωση που αναπτύχθηκε από τους Moorhouse και Ritchard. Όπως φαίνεται παρακάτω, παρέχει μια άμεση σχέση μεταξύ της εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας και της πίεσης στην οποία διαρρηγνύεται το δοχείο για πιέσεις όχι μεγαλύτερες από 2 MPa (≈300 psi).

$$q_s = 2{,}35 \cdot p^{0{,}39} \qquad (11)$$

2.8.6. Θέση της Πύρινης Σφαίρας

Τα περισσότερα από τα μοντέλα στατικής πύρινης σφαίρας υποθέτουν ότι η πύρινη σφαίρα εφάπτεται στο έδαφος, αλλά ορισμένα χρησιμοποιούν υψηλότερη θέση. Για παράδειγμα, το μοντέλο TNO τοποθετεί το κέντρο της πύρινης σφαίρας σε 1,5 ακτίνα πάνω από το έδαφος.

2.8.7. Συντελεστής Θέασης

Ο συντελεστής θέασης (*F* στην Εξ. 2) βασίζεται στη γεωμετρική σχέση μεταξύ της τέλειας μορφής πύρινης σφαίρας και ενός επίπεδου στόχου που βρίσκεται έξω από την πύρινη σφαίρα. Σε ορισμένα στατικά μοντέλα, το διάνυσμα που είναι κάθετο στην επιφάνεια του στόχου δείχνει απευθείας στο κέντρο της τέλειας μορφής πύρινης σφαίρας. (Αυτός ο προσανατολισμός οδηγεί στις μέγιστες δυνατές τιμές για το συντελεστή θέασης). Η ακόλουθη

εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συντελεστών θέασης για αυτόν τον προσανατολισμό.

$$F = \frac{R^2}{h^2} \quad (12)$$

όπου: R = ακτίνα της πύρινης σφαίρας, m

h = απόσταση από το στόχο έως το κέντρο της πύρινης σφαίρας, m

Σε άλλα στατικά μοντέλα, ο στόχος θεωρείται ότι έχει κατακόρυφο προσανατολισμό. Έτσι, το διάνυσμα που είναι κάθετο στην επιφάνεια του στόχου θα είναι οριζόντιο. Εάν η πύρινη σφαίρα εφάπτεται του εδάφους και ο στόχος βρίσκεται στο έδαφος, το κανονικό διάνυσμα θα είναι εφαπτόμενο στην πύρινη σφαίρα. Η ακόλουθη εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συντελεστών θέασης για αυτόν τον προσανατολισμό.

$$F = \frac{R^2 \cdot \sqrt{h^2 - R^2}}{h^2} \quad (13)$$

Για κατά τα άλλα πανομοιότυπες καταστάσεις, αυτή η διαφορά στον προσανατολισμό του στόχου οδηγεί σε διαφορά στις προβλεπόμενες τιμές του συντελεστή θέασης *F*. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική διαφορά στις προβλεπόμενες τιμές της προσπίπτουσας ροής θερμότητας q_i, όταν ο στόχος βρίσκεται κοντά στην πύρινη σφαίρα.

2.8.8. Διαπερατότητα της Ατμόσφαιρας

Οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα θα απορροφήσουν κάποια θερμική ακτινοβολία καθώς περνά μέσα από αέρα ανάμεσα στην πύρινη σφαίρα και το στόχο. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για τον υπολογισμό αυτής της επίδρασης. Κυμαίνονται σε πολυπλοκότητα από τη χρήση μιας σταθερής τιμής (π.χ. 0,75) για τη διαπερατότητα, έως εξισώσεις στις οποίες η διαπερατότητα είναι συνάρτηση της απόλυτης υγρασίας, της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα, και του μήκους διαδρομής.

2.9. Δυναμικό Μοντέλο

Τα δυναμικά μοντέλα πύρινων σφαιρών επιχειρούν να μοντελοποιήσουν τη χρονικά μεταβαλλόμενη συμπεριφορά των πύρινων σφαιρών προκειμένου να προβλέψουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις συνέπειες της θερμικής ακτινοβολίας των πραγματικών πύρινων σφαιρών. Όπως και τα στατικά μοντέλα, τα δυναμικά μοντέλα βασίζονται σε ορισμένες υποθέσεις (π.χ. μια τέλεια σφαίρα είναι μια αρκετά ακριβής αναπαράσταση μιας πύρινης σφαίρας) και σε αρκετούς εμπειρικούς τύπους. Σε αντίθεση με τα στατικά μοντέλα, ένα καλό δυναμικό μοντέλο θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη χρονικά μεταβαλλόμενα φαινόμενα που έχουν παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια προγραμματισμένων και μη προγραμματισμένων περιστατικών πύρινης σφαίρας.

2.9.1. Σχήμα Πύρινης Σφαίρας

Η πύρινη σφαίρα θεωρείται ότι έχει σφαιρικό σχήμα. Αν και καμία πύρινη σφαίρα δεν θα είναι απόλυτα σφαιρική, η καταλληλότητα της υπόθεσης ενός σφαιρικού σχήματος επιβεβαιώνεται από παρατηρήσεις στατικών φωτογραφιών και βίντεο πραγματικών πύρινων σφαιρών.

2.9.2. Μάζα του Εμπλεκόμενου Καυσίμου

Η εξίσωση της μάζας του καυσίμου που εμπλέκεται στην πύρινη σφαίρα με τη μάζα του καυσίμου που απελευθερώνεται είναι υπερβολικά συντηρητική για κάθε πύρινη σφαίρα που δημιουργείται από την απελευθέρωση υγρού που υπερθερμαίνεται ελαφρώς. Αντ' αυτού, χρησιμοποιούνται οι κατευθυντήριες γραμμές που προτείνονται από το CCPS.

Η εμπλεκόμενη μάζα ισούται με τη μάζα που απελευθερώνεται εάν η αδιαβατική ανάφλεξη υπερβαίνει το 1/3. Διαφορετικά, η μάζα που εμπλέκεται ισούται με τρεις φορές την αδιαβατική ανάφλεξη (υπολογιζόμενη στην πίεση διάρρηξης του δοχείου).

Οι εν λόγω κατευθυντήριες γραμμές θα πρέπει να παρέχουν εύλογα συντηρητικά αποτελέσματα, χωρίς να είναι υπερβολικά απαισιόδοξες.

2.9.3. Διάρκεια της Πύρινης Σφαίρας

Ο TNO πρότεινε την ακόλουθη σχέση μεταξύ της διάρκειας της πύρινης σφαίρας και της μάζας καυσίμου που εμπλέκεται στην πύρινη σφαίρα.

$$t_d = 0,852 \cdot m_f^{0,26} \quad (7)$$

Το δυναμικό μοντέλο χρησιμοποιεί την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι μια μικρή παραλλαγή της εξίσωσης TNO.

$$t_d = 0,9 \cdot m_f^{0,25} \quad (14)$$

Οι διάρκειες που προβλέπονται από την εξίσωση (14) είναι σχεδόν ίδιες με εκείνες της TNO έως ότου η μάζα υπερβεί τα 10.000 kg και είναι ελαφρώς μικρότερες από τις προβλεπόμενες από την TNO όταν η μάζα υπερβαίνει τα 10.000 kg. Σε σύγκριση με τις προβλέψεις διάρκειας των εξισώσεων (8α) και (8β), οι διάρκειες που προβλέπονται από την εξίσωση (14) είναι ελαφρώς μεγαλύτερες για μάζες μικρότερες από 5.000 kg ή περισσότερες από 300.000 kg. Στο τμήμα της εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας (*SEP*) του στατικού μοντέλου παρουσιάστηκε μια σύντομη συζήτηση της σχέσης μεταξύ της εμπλεκόμενης μάζας καυσίμου στην πύρινη σφαίρα και της *SEP*. Σύμφωνα με τη συζήτηση αυτή, αν οι εξισώσεις (9) και (10) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της *SEP* και η διάρκεια και η διάμετρος της πύρινης σφαίρας είναι αμφότερες ανάλογες προς την κυβική ρίζα της μάζας του εμπλεκόμενου καυσίμου, η προβλεπόμενη *SEP* είναι ανεξάρτητη από τη μάζα του καυσίμου. Έτσι, εάν η εξίσωση (6) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της μέγιστης διαμέτρου και η εξίσωση (8α) χρησιμοποιείται για τη διάρκεια, η *SEP* είναι ανεξάρτητη από τη μάζα του καυσίμου. Ωστόσο, εάν η εξίσωση (8β) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διάρκειας των πύρινων σφαιρών που περιλαμβάνουν περισσότερα από 37.000 kg καυσίμου, η *SEP* ξαφνικά εξαρτάται από τη μάζα του καυσίμου. Αυτή η αλλαγή στη συμπεριφορά της *SEP* όταν η μάζα του καυσίμου φτάσει τα 37.000 kg είναι εξαιρετικά απίθανη. Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (14) για τον υπολογισμό της διάρκειας της πύρινης σφαίρας.

2.9.4. Διάμετρος και Θέση της Πύρινης Σφαίρας

Κατά τη διάρκεια του πρώιμου τμήματος της ύπαρξης μιας πύρινης σφαίρας, το δυναμικό μοντέλο αντιμετωπίζει την πύρινη σφαίρα ως μια σφαίρα που αυξάνεται σε διάμετρο με το χρόνο, παραμένοντας εφαπτόμενη στο έδαφος καθώς μεγαλώνει. Στο τέλος της φάσης ανάπτυξης, η πύρινη σφαίρα έχει φτάσει στη μέγιστη διάμετρο της (η οποία προβλέπεται από την εξίσωση 4) και αρχίζει να ανεβαίνει στον αέρα.

$$D = 5,8 \cdot m_f^{1/3} \quad (4)$$

Η πύρινη σφαίρα θεωρείται ότι επιτυγχάνει τη μέγιστη διάμετρο της στο τέλος του πρώτου τρίτου της διάρκειάς της. Αυτή είναι επίσης η στιγμή κατά την οποία θεωρείται ότι θα συμβεί η ανύψωση, δηλαδή: $t_{lo} = t_d / 3$).

Οι υποθέσεις αυτές βασίζονται σε:

- πειραματικά δεδομένα, τα οποία δείχνουν ότι η μέγιστη παραγωγή ακτινοβολίας συμβαίνει στο τέλος του πρώτου τρίτου της διάρκειας της πύρινης σφαίρας.
- την εργασία του Roberts, ο οποίος σημείωσε ότι η μέγιστη παραγωγή ακτινοβολίας συμβαίνει όταν η πύρινη σφαίρα έχει αυξηθεί στη μέγιστη διάμετρο της. και
- πειραματικά δεδομένα από τους Hasegawa και Sato και Hardee και Lee, τα οποία δείχνουν ότι η πύρινη σφαίρα αρχίζει να ανεβαίνει στον αέρα μόλις φτάσει στη μέγιστη διάμετρο της.

Οι Hardee και Lee διεξήγαγαν πειράματα στα οποία ανέλυσαν προαναμεμιγμένες ποσότητες αερίου προπανίου και αέρα. Σύμφωνα με αυτά τα πειράματα, η διάμετρος της πύρινης σφαίρας ήταν ανάλογη με την κυβική ρίζα του χρόνου, μέχρι η διάμετρος να φτάσει στο

μέγιστο. Οι Moorhouse και Pritchard επανεξέτασαν άλλα πειράματα και κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα. Για να ελεγχθεί αυτήν η υπόθεση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση καρέ-καρέ τριών πύρινων σφαιρών BLEVE από το βίντεο NFPA, "BLEVE Update". Τα τρία ατυχήματα αφορούσαν δεξαμενές προπανίου που κυμαίνονταν σε μέγεθος από φορητό κύλινδρο έως βυτιοφόρο όχημα. Σε κάθε ένα από αυτά τα περιστατικά, ο ρυθμός ανάπτυξης της πύρινης σφαίρας ήταν περίπου ανάλογος με την κυβική ρίζα του χρόνου. Επιπλέον, ο χρόνος κατά τον οποίο η πύρινη σφαίρα έφτασε στο μέγιστο μέγεθός της και ο χρόνος κατά τον οποίο απογειώθηκε ήταν περίπου ίσοι.

Οι Hardee, Lee και Benedick πρότειναν μια εξίσωση της ακόλουθης μορφής για τον υπολογισμό της διαμέτρου μιας πύρινης σφαίρας κατά τη διάρκεια της περιόδου ανάπτυξής της.

$$D(t) = C \cdot m_f^{5/18} \cdot t^{1/3} \qquad (15)$$

όπου $D(t)$ = διάμετρος πύρινης σφαίρας σε χρόνο t, m

C = Συντελεστής αναλογικότητας

Δεδομένου ότι η πύρινη σφαίρα φτάνει στη μέγιστη διάμετρο της σε χρόνο t_{lo}, η εξίσωση 14 μπορεί να "λυθεί" αντικαθιστώντας τη μέγιστη διάμετρο $5{,}8 \cdot m_f^{1/3}$ με $D(t)$, και $t_{lo} \cdot \left(0{,}3 \cdot m_f^{1/4}\right)$ για t. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη εξίσωση για τον υπολογισμό της διαμέτρου της πύρινης σφαίρας κατά τη φάση ανάπτυξής της:

$$D(t) = 8{,}664 \cdot m_f^{1/4} \cdot t^{1/3} \quad \text{για } t \le t_{lo} \qquad (16)$$

Μόλις η διάμετρος της πύρινης σφαίρας φτάσει στη μέγιστη τιμή της και η πύρινη σφαίρα έχει αρχίσει να ανυψώνεται, η διάμετρος παραμένει σταθερή έως ότου η πύρινη σφαίρα διαλυθεί εντελώς στο χρόνο t_d.

Ο Shield παρατήρησε ότι η πύρινη σφαίρα έπαψε να υπάρχει μόλις το κέντρο της πύρινης σφαίρας ανέβηκε σε ύψος τρεις φορές τη μέγιστη ακτίνα. Παρατήρησε επίσης ότι η ταχύτητα μιας ανερχόμενης πύρινης σφαίρας ήταν περίπου σταθερή. Έτσι, το κέντρο της πύρινης σφαίρας κινείται προς τα πάνω με σταθερό ρυθμό από τη θέση πριν από την εκτόξευση (μία μέγιστη ακτίνα πάνω από το έδαφος) σε τριπλάσιο υψόμετρο στα τελευταία δύο τρίτα της ύπαρξης της πύρινης σφαίρας. Με αυτή τη συσχέτιση, μπορεί να προσδιοριστεί η θέση της πύρινης σφαίρας ανά πάσα στιγμή.

2.9.5. Εκπεμπόμενη Θερμική Ακτινοβολία

Η *SEP* βασίζεται στην εξίσωση 9, η οποία προβλέπει το κλάσμα της συνολικής διαθέσιμης θερμικής ενέργειας που εκπέμπεται ως ακτινοβολία.

$$f = 0{,}27 \cdot p^{0{,}32} \qquad (9)$$

Μόλις υπολογιστεί το κλάσμα της ακτινοβολούμενης θερμότητας, χρησιμοποιείται η ακόλουθη παραλλαγή της εξίσωσης 8 για τον υπολογισμό της επιφανειακής ισχύος εκπομπής.

$$q_s = \frac{f \cdot m_f \cdot H_c}{0{,}8888 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot t_d} \qquad (17)$$

όπου: $0{,}8888 \cdot \pi \cdot D^2$ = χρονικά μέση επιφάνεια της πύρινης σφαίρας, m^2

Αντικαθιστώντας D με $5{,}8 \cdot m_f^{1/3}$ για και t_d με $0{,}9 \cdot m_f^{1/4}$ οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση.

$$q_s = 0{,}0133 \cdot f \cdot H_c \cdot m_f^{1{,}12} \qquad (18)$$

Αυτή η εξίσωση αυξάνει την εκπεμπόμενη θερμική ακτινοβολία καθώς αυξάνεται η μάζα του καυσίμου που εμπλέκεται στην πύρινη σφαίρα. Η τάση αυτή υποστηρίζεται από πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, η έρευνα καύσης δείχνει ότι η *SEP* δε θα υπερβεί κάποιο ανώτατο όριο, ανεξάρτητα από τη μάζα ή την πίεση που εμπλέκεται. Έχουν προταθεί όρια που κυμαίνονται από 300 kW/m^2 έως 450 kW/m^2. Με βάση τα πειράματα της British Gas, εκτιμάται ότι τα 400 kW/m^2 είναι ένα ρεαλιστικό ανώτατο όριο για τη *SEP*. Ως εκ τούτου, το δυναμικό μοντέλο

χρησιμοποιεί τη *SEP* που υπολογίζεται από την εξίσωση (16), ή 400 kW/m^2, όποιο είναι μικρότερο.

Η προκύπτουσα *SEP* εφαρμόζεται στην πύρινη σφαίρα κατά τη διάρκεια της περιόδου ανάπτυξής της. Πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η *SEP* μειώνεται μόλις η πύρινη σφαίρα φτάσει στη μέγιστη διάμετρο της. Το δυναμικό μοντέλο πύρινης σφαίρας εξηγεί αυτή τη συμπεριφορά μειώνοντας γραμμικά τη *SEP* από τη μέγιστη τιμή του στο μηδέν κατά τα τελευταία δύο τρίτα της διάρκειας της πύρινης σφαίρας.

2.9.6. Συντελεστής Θέασης

Οποιαδήποτε από τις εξισώσεις του συντελεστή θέασης για μια σφαίρα που ακτινοβολεί σε ένα σημείο έξω από τη σφαίρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αυτό το μοντέλο. Η προτιμότερη εξίσωση θα ποικίλει ανάλογα με την κατάσταση που πρέπει να μοντελοποιηθεί και τις επιθυμίες του χειριστή του μοντέλου. Για γενική χρήση, το δυναμικό μοντέλο τοποθετεί το στόχο στο έδαφος, με το διάνυσμα κάθετο στην επιφάνεια του στόχου να διέρχεται από το κέντρο της πύρινης σφαίρας. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται η εξίσωση (12) για τον υπολογισμό του συντελεστή θέασης. Καθώς η πύρινη σφαίρα ανεβαίνει, ο στόχος περιστρέφεται συνεχώς έτσι ώστε το κάθετο προς την επιφάνεια του στόχου διάνυσμα να συνεχίζει να διέρχεται από το κέντρο της πύρινης σφαίρας ανά πάσα στιγμή. Αυτή είναι μια συντηρητική υπόθεση, δεδομένου ότι διασφαλίζει ότι, ανά πάσα στιγμή, ο υπολογιζόμενος συντελεστής προβολής θα είναι ο μέγιστος δυνατός για ένα στόχο που βρίσκεται σε δεδομένη απόσταση από την πύρινη σφαίρα.

2.9.7. Διαπερατότητα της Ατμόσφαιρας

Οι εξισώσεις από τον Wayne χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ατμοσφαιρικής διαπερατότητας. Υπολογίζουν την απορρόφηση της θερμικής ακτινοβολίας από υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και προβλέπουν αύξηση της απορρόφησης καθώς αυξάνεται η απόλυτη υγρασία και το μήκος της διαδρομής.

Το μοντέλο ορίζει το μήκος διαδρομής ίσο με την απόσταση μεταξύ του στόχου και του πλησιέστερου σημείου της επιφάνειας της πύρινης σφαίρας. (Αυτή είναι μια συντηρητική υπόθεση, δεδομένου ότι η θερμική ακτινοβολία από όλα τα άλλα σημεία στην επιφάνεια της πύρινης σφαίρας θα πρέπει να ταξιδέψει σε μεγαλύτερο μήκος διαδρομής.) Επειδή η θέση της πύρινης σφαίρας αλλάζει συνεχώς, το μήκος διαδρομής μεταξύ του στόχου και της σφαίρας αλλάζει επίσης με το χρόνο.

2.10. Πύρινες Σφαίρες από Εκνεφώματα Υγρών

2.10.1. Εκνεφώματα Σταγονιδίων

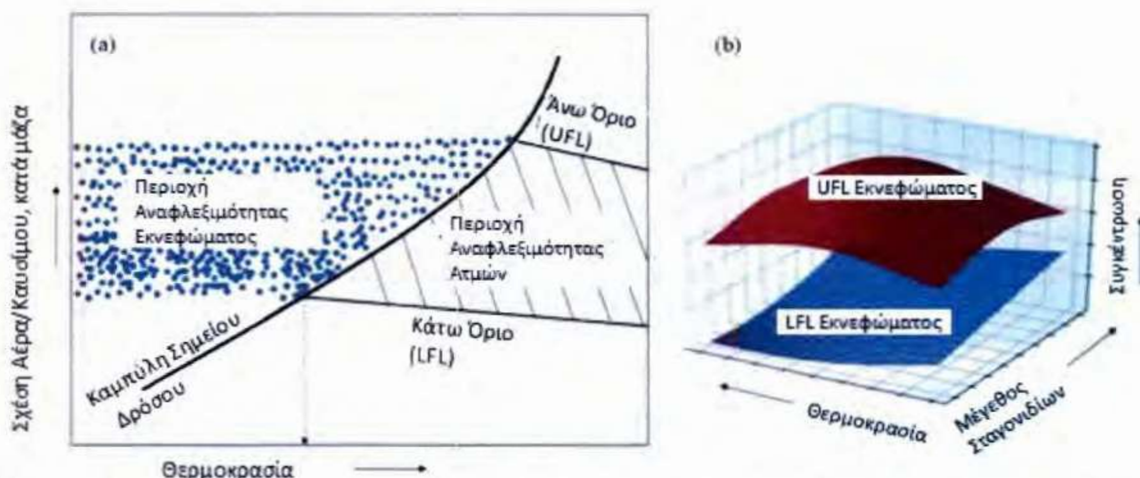
Είναι γνωστό ότι τα εκνεφώματα υγρών υψηλού σημείου ανάφλεξης όπως το ντήζελ, η κηροζίνη και τα λιπαντικά έλαια μπορούν να αναφλεγούν και να προκαλέσουν εκρήξεις σε θερμοκρασίες κάτω από τα σημεία ανάφλεξης τους. Μια ανασκόπηση από τον Santon εντόπισε 37 ιστορικά περιστατικά ανάφλεξης που αφορούσαν εύφλεκτα εκνεφώματα, συμπεριλαμβανομένων 20 εκρήξεων, εκ των οποίων εννέα ήταν αθροιστικά υπεύθυνες για συνολικά 29 θανάτους.[8] Ο πιθανός κίνδυνος από εκνεφώματα αναγνωρίζεται στην Ευρωπαϊκή Οδηγία για τις Εκρηκτικές Ατμόσφαιρες (ATEX).[9] Όμως, υπάρχει περιορισμένη μόνο καθοδήγηση σχετικά με τις μεθόδους πρόβλεψης της έκτασης του κινδύνου που

---

[8] R.C. Santon: "Mist Fires and Explosions – An Incident Survey", Proceedings Institute of Chemical Engineers, Hazards XXI Symposium & Workshop, Manchester, UK, 2009, https://www.icheme.org/media/9551/xxi-paper-054.pdf

[9] Οδηγία 1999/92/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16ης Δεκεμβρίου 1999, σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις για τη βελτίωση της προστασίας της υγείας και της ασφάλειας των εργαζομένων οι οποίοι είναι δυνατόν να εκτεθούν σε κίνδυνο από εκρηκτικές ατμόσφαιρες (δέκατη πέμπτη ειδική οδηγία κατά την έννοια του άρθρου 16 παράγραφος 1 της οδηγίας 89/391/ΕΟΚ), https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0092

δημιουργείται από εκνεφώματα υγρών υψηλού σημείου ανάφλεξης. Η πιο πρόσφατη έκδοση του σχετικού προτύπου IEC (IEC 60079-10-1; IEC 2015) περιέχει δύο σελίδες ποιοτικής καθοδήγησης σχετικά με τα εύφλεκτα εκνεφώματα και ο πρότυπος κώδικας ασφαλούς πρακτικής EI15 για την ταξινόμηση περιοχών (Energy Institute, 2015) σημειώνει: "υπάρχει περιορισμένη γνώση σχετικά με το σχηματισμό εύφλεκτου εκνεφώματος και της αντίστοιχης έκτασης των σχετιζόμενων επικίνδυνων περιοχών". Εκνέφωμα μπορεί να σχηματίζεται ή να υπάρχει ταυτόχρονα με εύφλεκτους ατμούς. Αυτό μπορεί να επηρεάσει τον τρόπο διασποράς εύφλεκτων υλικών και την έκταση τυχόν επικίνδυνων περιοχών. Η αυστηρή εφαρμογή της ταξινόμησης περιοχών για αέρια και ατμούς μπορεί να μην είναι κατάλληλη επειδή τα χαρακτηριστικά ευφλεκτότητας των συγκεντρώσεων σταγονιδίων δεν είναι πάντα προβλέψιμα. Ενώ μπορεί να είναι δύσκολο να αποφασιστεί ο τύπος και η έκταση των ζωνών, τα κριτήρια που ισχύουν για τα αέρια και τους ατμούς θα δώσουν, στις περισσότερες περιπτώσεις, ένα ασφαλές αποτέλεσμα. Ωστόσο, πρέπει πάντα να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον κίνδυνο ανάφλεξης εύφλεκτων εκνεφωμάτων.[10]



Σχήμα 2.3. a) Σχηματικό διάγραμμα αναφλεξιμότητας σε σταθερή πίεση, b) Σχηματική περιοχή αναφλεξιμότητας εκνεφώματος σε σταθερή πίεση ως συνάρτηση του μεγέθους, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των σταγονιδίων.

Ενώ οι κίνδυνοι αναφλεξιμότητας και εκρηκτικότητας αερίων και σκονών έχουν μελετηθεί καλά, δε μπορεί να ειπωθεί το ίδιο για τα εκνεφώματα, τα οποία συχνά παραβλέπονται από τη βιομηχανία, τους νομοθέτες και τους ακαδημαϊκούς. Η εσφαλμένη αντίληψη ότι ένα υγρό δεν μπορεί να αναφλεγεί κάτω από το σημείο ανάφλεξης του έχει επισημανθεί από το 1955. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.a, υποδεικνύεται εννοιολογικά η ύπαρξη της περιοχής αναφλεξιμότητας του εκνεφώματος, αν και πολύ απλουστευμένα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.b η περιοχή αναφλεξιμότητας ενός εκνεφώματος σε σταθερή πίεση περιλαμβάνει παραμέτρους όπως το μέγεθος των σταγονιδίων, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση. Εκατοντάδες υγρά που χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες βιομηχανίες όπως οι μεταφορές, τα διυλιστήρια και η υπεράκτια βιομηχανία έχουν δυνατότητες σχηματισμού εκνεφωμάτων. Μια έκρηξη εκνεφώματος έχει τη δυνατότητα να εξελιχθεί στο φαινόμενο "βόμβα καυσίμου – αέρα", στο οποίο μια αρχική έκρηξη διασκορπίζει άκαυστα σταγονίδια στο ετερογενές μίγμα, ακολουθούμενη από μια πιο σοβαρή δευτερογενή έκρηξη που προκύπτει από ενισχυμένη ανάμιξη με το περιβάλλον οξυγόνο. Επιπλέον, υπό τις κατάλληλες

[10] Simon Gant, Richard Bettis, Simon Coldrick, Graham Burrell, Roger Santon Brian Fullam, Kyriakos Mouzakitis, Anthony Giles, Philip Bowen: "Area classification of flammable mists: summary of joint-industry project findings", Proceedings Institute of Chemical Engineers, Hazards 26, Edinburgh, UK, 2016, https://www.icheme.org/media/11775/hazards-26-paper-38-area-classification-of-flammable-mists-summary-of-joint-industry-project-findings.pdf

συνθήκες, η απελευθέρωση υγρών και ο σχηματισμός εκνεφώματος σε πλήρη κλίμακα μπορεί να οδηγήσει σε μετάβαση ανάφλεξης σε έκρηξη (deflagration to detonation – DDT).[11]

Πίνακας 1.1 Σύνοψη των δοκιμών ανάφλεξης

Γεωμετρία Ψεκασμού	Ρευστό	Πίεση (barg)	Θερμοκρασία	Εναυση;
Ελεύθερος Ψεκασμός	Jet A1	1.7, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20	Περιβάλλοντος	Σε όλες τις πιέσεις
Ελεύθερος Ψεκασμός	Υδραυλικό Έλαιο	5, 10, 15, 20, 30, 70, 110, 130	Περιβάλλοντος	Όχι, αλλά μερικές "αναφλέξεις" στις υψηλότερες πιέσεις
Ελεύθερος Ψεκασμός	Ελαφρύ Μαζούτ	5, 10, 15, 20	Περιβάλλοντος	Όχι
Ελεύθερος Ψεκασμός	Ελαφρύ Μαζούτ	5, 10, 15, 20	70 °C	Σε όλες τις πιέσεις
Πρόσκρουσης	Υδραυλικό Έλαιο	5, 10, 15, 20	Περιβάλλοντος	Όχι
Πρόσκρουσης	Ελαφρύ Μαζούτ	15, 20	Περιβάλλοντος	Στα 20 barg μόνο
Πρόσκρουσης	Ελαφρύ Μαζούτ	5, 10, 15, 20	70°C	Σε όλες τις πιέσεις

Για την αντιμετώπιση του ζητήματος της δυνατότητας ανάφλεξης εκνεφωμάυτων και του καθορισμού περιοχών επικινδυνότητας εκπονήθηκε ερευνητικό έργο που είχε ως στόχο η ανάπτυξη πρακτικών κριτηρίων για τον καθορισμό της πιθανότητας σχηματισμού εύφλεκτου εκνεφώματος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέρος μιας διαδικασίας ταξινόμησης περιοχών. Το πεδίο εργασίας περιελάμβανε το σχηματισμό εύφλεκτου εκνεφώματος, μεθόδους πρόβλεψης της έκτασης του εύφλεκτου νέφους, έννοιες εξοπλισμού προστασίας και επιλογής εξοπλισμού. Αξιολογήθηκαν πειραματικά και μέσω διαδικασίας υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD) υγρά διαφορετικής πτητικότητας και αναφλεξιμότητας. Τα αποτελέσματα των δοκιμών ανάφλεξης σε διάφορες συνθήκες ψεκασμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Έγινε επίσης προσπάθεια κατηγοριοποίησης εκροών – διαρροών, που για σύστημα με πίεση 10 barg και διάμετρο οπής 1 mm προτάθηκαν οι εξής κατηγορίες:

- Κατηγορία έκλυσης I: Πιο πτητικά υγρά που είναι πιο επιρρεπή στη διασπορά, όπως πολλά εμπορικά καύσιμα.
- Κατηγορία έκλυσης II: Πιο πτητικά υγρά που είναι λιγότερο επιρρεπή στη διασπορά, όπως ιξώδες μαζούτ σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.
- Κατηγορία έκλυσης III: Λιγότερο πτητικά υγρά που είναι επίσης λιγότερο επιρρεπή στη διασπορά, όπως πολλά λιπαντικά και υδραυλικά υγρά σε χαμηλές (κοντά στο περιβάλλον) θερμοκρασίες.
- Κατηγορία έκλυσης IV: Λιγότερο πτητικά υγρά που είναι πιο επιρρεπή στη διασπορά, όπως πολλά λιπαντικά και υδραυλικά υγρά σε υψηλές θερμοκρασίες που μπορεί να προκύψουν κατά τη χρήση.

Κατά την εκχώρηση μιας κατηγορίας έκλυσης για μια δεδομένη κατάσταση, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται οι ιδιότητες του υγρού στη χειρότερη περίπτωση (συνήθως η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας του υγρού).

2.10.2. Οδηγία EN 60079-10-1 για Εκρηκτικές Ατμόσφαιρες

Η Οδηγία EN 60079-10-1 δίνει τις απαραίτητες πληροφορίες για την κατηγοριοποίηση περιοχών σε περιπτώσεις εκρηκτικής ατμόσφαιρας λόγω παρουσίας αερίων. Μέσα στην Οδηγία υπάρχει το Παράρτημα D που δίνει πληροφορίες σχετικά με εύφλεκτα εκνεφώματα.[12] Οι πληροφορίες αυτές είναι οι ακόλουθες:

- D.1. Όταν ο χειρισμός ενός υγρού γίνεται στο σημείο ανάφλεξης ή πάνω από αυτό, οποιαδήποτε εκροή θα υποβληθεί σε επεξεργασία μέσω της κανονικής διαδικασίας

[11] Shuai Yuan, Chenxi Ji, Haitian Han, Yue Sun, Chad V. Mashuga: "A review of aerosol flammability and explosion related incidents, standards, studies, and risk analysis", Process Safety and Environmental Protection, 146, (2021), pp. 499-514, doi:10.1016/j.psep.2020.11.032

[12] EN 60079-10-1 Explosive atmospheres - Part 10-1: Classification of areas - Explosive gas atmospheres, European Committee for Electrotechnical Standardization, Brussels, 2014

ταξινόμησης περιοχής που περιγράφεται στο παρόν πρότυπο. Εάν απελευθερωθεί κάτω από το σημείο ανάφλεξης, υπό ορισμένες συνθήκες, μπορεί να σχηματίσει ένα εύφλεκτο εκνέφωμα. Ακόμη και τα υγρά που μπορούν να θεωρηθούν ως μη επικίνδυνα σε θερμοκρασίες διεργασίας, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να σχηματίσουν εύφλεκτο εκνέφωμα που μπορεί στη συνέχεια να προκαλέσει κίνδυνο έκρηξης. Παραδείγματα υγρών που θεωρούνται συνήθως υπό αυτή την άποψη περιλαμβάνουν υγρά καύσιμα υψηλού σημείου ανάφλεξης, έλαια μεταφοράς θερμότητας και λιπαντικά έλαια.

- D.2. Στην πράξη, μια εκροή υγρού αποτελείται συνήθως από ευρύ φάσμα μεγεθών σταγονιδίων με μεγαλύτερα σταγονίδια που τείνουν να διαχωριστούν αμέσως, αφήνοντας μόνο ένα μικρό κλάσμα της απελευθέρωσης στον αέρα με τη μορφή εκνεφώματος. Η ευφλεκτότητα του εκνεφώματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση στον αέρα (σταγονίδια συν ατμούς), την πτητικότητα και τα μεγέθη των σταγονιδίων μέσα στο νέφος. Το μέγεθος των σταγονιδίων εξαρτάται από την πίεση στην οποία απελευθερώνεται το υγρό, τις ιδιότητες του υγρού (κυρίως πυκνότητα, επιφανειακή τάση και ιξώδες) και το μέγεθος και το σχήμα του ανοίγματος απελευθέρωσης. Κανονικά, υψηλότερες πιέσεις και μικρότερα ανοίγματα θα συμβάλουν στο βαθμό ψεκασμού του πίδακα απελευθέρωσης δίνοντας έτσι την αύξηση του κινδύνου έκρηξης. Από την άλλη, τα μικρότερα ανοίγματα απελευθέρωσης συνεπάγονται μικρότερους ρυθμούς απελευθέρωσης, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο.
- D.3. Έχει αποδειχθεί ότι τα σταγονίδια μεγέθους αερολύματος (aerosol) θα είναι πιθανότατα το πιο εύκολα αναφλέξιμο τμήμα του εκνεφώματος. Ωστόσο, σταγονίδια μεγέθους αερολύματος θα είναι γενικά μόνο ένα μικρό κλάσμα της συνολικής απελευθέρωσης. Αυτό το κλάσμα μπορεί να αυξηθεί εάν ο πίδακας απελευθέρωσης προσκρούσει σε μια επιφάνεια που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση.

  Σημ. 1. Τα αερολύματα είναι μικρά σωματίδια (κάτω από μm έως 50 μm) σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα.

  Σημ. 2. Τα σταγονίδια στην περιοχή αερολυμάτων μπορεί να είναι τόσο λίγα όσο το 1 % της συνολικής μάζας που απελευθερώνεται, ανάλογα με τις συνθήκες απελευθέρωσης.

  Σημ. 3. Τα νέφη σταγονιδίων καυσίμου είναι γενικά δύσκολο να αναφλεγούν, εκτός εάν υπάρχει επαρκής μάζα ατμών ή πολύ μικρά σταγονίδια.
- D.4. Η πιθανότητα ότι η απελευθέρωση υγρού θα δημιουργήσει εύφλεκτο εκνέφωμα κατά την κανονική λειτουργία ή/και τις αναμενόμενες δυσλειτουργίες θα πρέπει να αξιολογείται προσεκτικά μαζί με την πιθανότητα συμβάντων που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε τέτοια απελευθέρωση. Η αξιολόγηση μπορεί να υποδεικνύει ότι η απελευθέρωση υλικού είναι πολύ μικρής πιθανότητας ή ότι το νέφος ομίχλης θα μπορούσε να δημιουργηθεί μόνο κατά τη διάρκεια σπάνιων δυσλειτουργιών ή καταστροφικών βλαβών. Οι αξιολογήσεις θα πρέπει να συνοδεύονται από αναφορές ή επιχειρησιακή πείρα από παρόμοιες μονάδες. Ωστόσο, λόγω της θερμοδυναμικής πολυπλοκότητας των εκνεφωμάτων και ενός μεγάλου αριθμού παραγόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό και την ευφλεκτότητα των εκνεφωμάτων, η αναφορά μπορεί να μην είναι διαθέσιμη για κάθε δεδομένη κατάσταση. Στις περιπτώσεις αυτές, θα πρέπει να εφαρμόζεται απόφαση βάσει σχετικών δεδομένων.
- D.5. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι δεν θα προκαλέσει κάθε διαρροή σχηματισμό εκνεφώματος, π.χ. οι διαρροές μέσω σπασμένων παρεμβυσμάτων στεγανοποίησης (φλάντζες, στυπιοθλήπτες) που είναι οι συνηθέστερες δευτερεύουσες πηγές διαρροών σε περίπτωση αερίων ή ατμών, θα είναι συνήθως αμελητέες στην περίπτωση ιξωδών υγρών και στις περισσότερες περιπτώσεις θα προκαλέσουν στάγδην ροή αντί για εκνέφωμα. Αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα δημιουργίας εκνεφώματος μέσω διαρροών σε αρμούς σωλήνων, βαλβίδες κ.λπ. δεν πρέπει να υπερεκτιμάται. Οι εκτιμήσεις αυτές θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τις φυσικές ιδιότητες του υγρού, τις συνθήκες χειρισμού του, τις

μηχανικές λεπτομέρειες του εξοπλισμού μέσω του οποίου υποβάλλεται σε επεξεργασία, την ποιότητα του εξοπλισμού και τα εμπόδια κοντά στην πηγή απελευθέρωσης.

Σημ. 1. Για υγρά που απελευθερώνονται πολύ κάτω από το σημείο ανάφλεξης, παραδείγματα εκρήξεων εκνεφωμάτων είναι σπάνια στις μεταποιητικές βιομηχανίες. Αυτό οφείλεται πιθανώς στη δυσκολία δημιουργίας αρκετά μικρού μεγέθους σταγονιδίων από τυχαία απελευθέρωση και στη σχετική δυσκολία ανάφλεξης.

Σημ. 2. Τα εύφλεκτα εκνεφώματα μπορούν να αναφλεγούν από σπινθήρες παρόμοιας ενέργειας όπως και για την ανάφλεξη ατμών, αλλά γενικά απαιτούν πολύ υψηλές επιφανειακές θερμοκρασίες για την ανάφλεξη. Η ανάφλεξη του εκνεφώματος με επαφή με θερμές επιφάνειες απαιτεί γενικά θερμοκρασίες υψηλότερες από ό,τι για την ανάφλεξη ατμών.

- D.6. Εάν θεωρείται πιθανός ο σχηματισμός εύφλεκτου εκνεφώματος, τότε η πηγή έκλυσης θα πρέπει κατά προτίμηση να περιορίζεται ή να διαχειρίζεται για τη μείωση του κινδύνου, π.χ. με πορώδη μέσα προκειμένου να προωθηθεί η συσσωμάτωση του εκνεφώματος, ανιχνευτών εκνεφώματος ή συστημάτων κατάπνιξης. Όταν δεν μπορούν να εξασφαλιστούν έλεγχοι περιορισμού ή παρόμοιοι έλεγχοι, τότε θα πρέπει να εξετάζεται η πιθανότητα χαρακτηρισμού του χώρου ως επικίνδυνης περιοχής. Ωστόσο, επειδή οι μηχανισμοί διασποράς και τα κριτήρια αναφλεξιμότητας των συγκεντρώσεων σταγονιδίων διαφέρουν από εκείνα των αερίων και των ατμών, δεν μπορεί να εφαρμοστεί η ίδια μεθοδολογία ταξινόμησης.

Σημ. 1. Οι συνθήκες που απαιτούνται για να σχηματιστεί ένα εύφλεκτο εκνέφωμα είναι τόσο περίπλοκες που μόνο μια ποιοτική προσέγγιση μπορεί να είναι κατάλληλη. Μπορεί να είναι χρήσιμο να προσδιοριστούν οι παράγοντες που σχετίζονται με το υγρό της διεργασίας που συμβάλλουν στο σχηματισμό και στην ευφλεκτότητα του εκνεφώματος. Αυτοί οι παράγοντες μαζί με την πιθανότητα συμβάντων που θα οδηγούσαν στην απελευθέρωση του υγρού μπορεί να επαρκούν για την αξιολόγηση του βαθμού του κινδύνου και να βοηθήσουν να αποφασιστεί εάν απαιτείται χαρακτηρισμός επικίνδυνης περιοχής.

Σημ. 2. Γενικά, το μόνο στοιχείο που έχει σημασία για τον προσδιορισμό του τύπου της ζώνης είναι ο βαθμός απελευθέρωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, θα είναι δευτερεύων βαθμός απελευθέρωσης. Οι συνεχείς ή πρωτογενείς βαθμοί απελευθέρωσης συνδέονται συνήθως με εξοπλισμό που προορίζεται για ψεκασμό, π.χ. βαφή με ψεκασμό.

Σημ. 3. Εάν έχει καθοριστεί επικίνδυνη περιοχή, θα πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ της περιοχής από άλλες περιοχές που συνδέονται με αέρια και ατμούς, π.χ. με κατάλληλη σήμανση.

- D.7. Ακόμη και τα εκνεφώματα που δεν είναι αναφλέξιμα σύμφωνα με τα κριτήρια του μεγέθους των σταγονιδίων θα μπορούσαν τελικά να προσκρούσουν σε μια θερμή επιφάνεια, σε σχέση με τη θερμοκρασία ανάφλεξης των ατμών, προκαλώντας έτσι κίνδυνο πυρκαγιάς. Πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να περιορίζονται πιθανές εκροές και να αποφεύγεται η επαφή με θερμές επιφάνειες.
- D.8. Το εκνέφωμα απαιτεί ελάχιστες συγκεντρώσεις για να είναι εύφλεκτο (κατά τρόπο παρόμοιο με τους εύφλεκτους ατμούς ή τις εύφλεκτες σκόνες). Για τα μη εύφλεκτα υγρά, αυτό συνήθως σχετίζεται με ένα νέφος που μειώνει την ορατότητα. Οι εκτιμήσεις θα πρέπει επίσης να λαμβάνουν υπόψη ότι το εκνέφωμα είναι συνήθως ορατό και, ως εκ τούτου, οι εκροές μπορούν συνήθως να μετριαστούν σε εύθετο χρόνο.

Σημ. Τα κατώτερα όρια αναφλεξιμότητας για αερολύματα καυσίμου έχουν αποδειχθεί ότι είναι παρόμοια ή μικρότερα από εκείνα που συνδέονται με τους ατμούς καυσίμου.

- D.9. Εύφλεκτα εκνεφώματα μπορεί να εμφανιστούν εσωτερικά στον εξοπλισμό λόγω συστημάτων λίπανσης με έλαιο, ή ανάδευσης ως μέρος των εργασιών της διαδικασίας. Τα εσωτερικά μέρη της μονάδας επεξεργασίας θα πρέπει στη συνέχεια να θεωρούνται επικίνδυνες περιοχές. Υπό ορισμένες συνθήκες, τέτοιο εκνέφωμα μπορεί επίσης να επελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, π.χ. εκνεφώματος λιπαντικού ελαίου μέσω εξαεριστικών στροφαλοθαλάμου, εξαεριστικών δεξαμενής ή κιβωτίου ταχυτήτων, προκαλώντας έτσι κίνδυνο πυρκαγιάς. Ο εξαερισμός τέτοιων συγκεντρώσεων πρέπει κατά προτίμηση να εξαλείφεται με απαγωγούς εκνεφωμάτων.
- D.10. Πρόσθετες εκτιμήσεις θα πρέπει να εφαρμόζονται για περιπτώσεις όπου τα υγρά ψεκάζονται σκόπιμα, π.χ. βαφή με ψεκασμό. Η ταξινόμηση των περιοχών σε τέτοιες περιπτώσεις αποτελεί συνήθως αντικείμενο ειδικών βιομηχανικών κωδικών.

2.11. Διαδικασίες Υπολογισμού Εκροής Υγρού από Δοχείο

Πέραν της περίπτωσης εκροής ενός υγρού σε θερμοκρασία κοντά ή πάνω από τη θερμοκρασία βρασμού, υπάρχει και η περίπτωση εκροής υγρού σε θερμοκρασία χαμηλότερης της θερμοκρασίας βρασμού. Σε τέτοια περίπτωση, αυτό που αναζητείται είναι η δυνατότητα σχηματισμού εκνεφώματος από το υγρό.

2.11.1. Διαδικασία Υπολογισμών TNO

Η μοντελοποίηση της δυναμικής ενός δοχείου γεμάτου με υγρό εκτός περιοχής βρασμού (υπόψυκτο υγρό στοχεύει στην πρόβλεψη της μείωσης της μάζας του υγρού κατά την εκροή του από το δοχείο.
Η υδραυλική πίεση που καθοδηγεί τον ρυθμό ροής μάζας εξαρτάται από τη στάθμη του υγρού στη δεξαμενή· μπορεί να ληφθεί υπόψη σταθερή πίεση p με συμπίεση με αδρανές αέριο.
Η εφαρμογή του βασικού νόμου διατήρησης της μάζας και λαμβάνοντας υπόψη την υδραυλική πίεση μιας στήλης υγρού αρκεί για μια επαρκή περιγραφή της δυναμικής του δοχείου.
Το μοντέλο είναι βασικά μια επαναληπτική αριθμητική διαδικασία στην οποία η εκροή υγρού από ένα δοχείο περιγράφεται σε μικρά βήματα. Αυτά τα βήματα πρέπει να είναι αρκετά μικρά ώστε να θεωρούν ότι οι συνθήκες στο δοχείο είναι σταθερές κατά τη διάρκεια ενός χρονικού βήματος.
Πρώτον, θα δοθεί η αρχική συνθήκη και η συνθήκη τερματισμού της αριθμητικής διαδικασίας. Στη συνέχεια, δίνεται το μοντέλο με τη μορφή αριθμητικής διαδικασίας. Αυτή η αριθμητική διαδικασία πρέπει να επαναλαμβάνεται έως ότου ικανοποιηθούν οι όροι τερματισμού.
Τέλος, δίνονται εξισώσεις που συσχετίζουν το ύψος του υγρού με τον όγκο του υγρού στο δοχείο για λίγα σχήματα δοχείων.

2.11.1.1 Αρχικές συνθήκες και διαδικασία τερματισμού εκροής (υπόψυκτου) υγρού από δοχείο

Η αρχική κατάσταση του δοχείου (i=1) δίνεται από το βαθμό πλήρωσης φ, τη σταθερή θερμοκρασία και τον όγκο του δοχείου. Η μάζα του υγρού στο δοχείο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί δεδομένου του (αρχικού) βαθμού πλήρωσης φ, με

$$Q_{L,1} = \varphi \cdot V \cdot \rho_L(T) \tag{19}$$

όπου: $Q_{L,1}$ = μάζα υγρού αρχικά στο δοχείο, kg
φ = βαθμός πλήρωσης, m^3/m^3
V = όγκος δοχείου, m^3
ρ_L = πυκνότητα υγρού στη θερμοκρασία αποθήκευσης, kg/m^3

Ο αρχικός όγκος υγρού μπορεί να εκτιμηθεί από:

$$V_{L,1} = \frac{Q_{L,1}}{\rho_L}, \text{ m}^3 \tag{20}$$

Το αρχικό ύψος υγρού μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας την αντίστροφη συνάρτηση μεταξύ όγκου υγρού και ύψους υγρού για τη δεδομένη γεωμετρία του δοχείου εκφραζόμενο ως:

$$h_{L,1} = F^{-1} \cdot (V_{L,1}) \text{, m} \quad (21)$$

Η διάρκεια του δt μπορεί να επιλεγεί ελεύθερα κατ' αρχήν και εξαρτάται από τον αριθμό των χρονικών βημάτων N_t. Η επιλογή N_t = 50 θα είναι κατάλληλη για τους περισσότερους υπολογισμούς. Αν κάποιος επιθυμεί να εκτιμήσει το ρυθμό ροής μάζας και τις συνθήκες του δοχείου στο χρόνο t_{end}, τότε το μέγεθος του χρονικού βήματος δt δίνεται από τον τύπο

$$\delta t = \frac{t_{end}}{N_t} \text{, s} \quad (22)$$

Οι αριθμητικές διαδικασίες που δίνονται πρέπει να επαναλαμβάνονται για όσο διάστημα ισχύουν οι περιορισμοί

$$t_i < t_{end} \text{ και } h_L > h_{hole} \quad (23)$$

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των βημάτων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια του μοντέλου, αλλά τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται για τον υπολογισμό. Η επιλογή N = 50 θα είναι κατάλληλη, για τους περισσότερους υπολογισμούς.

2.11.1.2 Αριθμητική διαδικασία εκροής υπόψυκτου υγρού από δοχείο

Ξεκινώντας κάθε βήμα στο χρόνο t_i στην επανάληψη με μια συνθήκη στο δοχείο με δεδομένο $Q_{L,i}$ η ακόλουθη διαδικασία στοχεύει στον υπολογισμό της κατάστασης στο δοχείο στο τέλος του μικρού χρονικού βήματος δt, που είναι $Q_{L,i+1}$.

Θεωρώντας ότι ο ρυθμός εκροής $q_{S,i}$ δίνεται από μια γενικευμένη συνάρτηση f, ανάλογα με το αν η εκροή γίνεται μέσω οπής ή αγωγού

$$q_{S,i} = f(h_{L,i}, P, \ldots) \text{, kg/s} \quad (24)$$

Η αρχή διατήρησης της μάζας δίνει πολύ απλά:

$$\delta Q = -q_{S,i} \cdot \delta(t) \text{, kg} \quad (25)$$

Το υγρό του δοχείου θα μειώνεται κατά:

$$\delta V_L = \frac{\delta Q}{\rho_L} \text{, m}^3 \quad (26)$$

επομένως:

$$V_{L,i+1} = V_{L,i} + \delta V_L \text{, m}^3 \quad (27)$$

Για απλές γεωμετρίες υπάρχουν διαθέσιμες εξισώσεις για τον υπολογισμό του όγκου του υγρού V_L και του μεγέθους της επιφάνειας του υγρού A_L ως συνάρτηση της στάθμης του υγρού, που στη γενική τους μορφή εκφράζονται ως:

$$A_{L,i} = f(h_{L,i}) \text{, m}^2 \quad (28)$$

Στη συνέχεια, η νέας στάθμη του υγρού υπολογίζεται από:

$$\delta h_L = \frac{\delta V_L}{A_{L,i}} \text{, m} \quad (29)$$

$$h_{L,i+1} = h_{L,i} + \delta h_L \text{, m} \quad (30)$$

Ο χρόνος από την έναρξη της εκροής πρέπει να αυξάνεται κατά ένα χρονικό βήμα μετά από κάθε πέρασμα από αυτή την αριθμητική διαδικασία

$$t_{i+1} = t_i + \delta t \text{, s} \quad (31)$$

Η νέα κατάσταση του δοχείου τη χρονική στιγμή t_{i+1} δίνεται από τον τύπο για το $Q_{L,i+1}$ ή $h_{L,i+1}$. Αυτή η αριθμητική διαδικασία πρέπει να επαναλαμβάνεται έως ότου ικανοποιηθούν οι όροι τερματισμού.

Για απλές γεωμετρίες υπάρχουν διαθέσιμες εξισώσεις για τον υπολογισμό του όγκου του υγρού V_L και του μεγέθους της επιφάνειας του υγρού στο δοχείο A_L ως συνάρτηση της στάθμης υγρού h_L, στη γενικευμένη μορφή που εκφράζεται με

$$A_L = f(h_L)\text{, m}^2 \quad (32)$$
$$V_L = f(h_L)\text{, m}^3 \quad (33)$$

Για την περίπτωση παραλληλεπιπέδου (κατά προσέγγιση ο μετασχηματιστής) ισχύουν οι σχέσεις:

$$A_L = A_{base}\text{, m}^2 \quad (32\alpha)$$
$$V_L = A_L \cdot h_L\text{, m}^3 \quad (32\beta)$$

όπου: A_L = επιφάνεια υγρού εντός του δοχείου, m^2
A_{base} = επιφάνεια στη βάση του δοχείου, m^2
h_L = στάθμη υγρού, m
V_L = όγκος υγρού εντός του δοχείου, m^3

2.11.1.3 Εκροή υγρού μέσω οπών και σωληνώσεων

Η μοντελοποίηση της εκροής υγρού μέσω οπών και σωληνώσεων στοχεύει στην πρόβλεψη του ρυθμού ροής μάζας ως συνάρτηση της πτώσης πίεσης.

Για υγρά που ρέουν μέσω ενός στομίου μπορεί να εφαρμοστεί η εξίσωση Bernoulli. Παραμελώντας την αρχική ταχύτητα υγρού στο δοχείο, ο ρυθμός ροής μάζας μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$q_s = C_d \cdot A_h \cdot \sqrt{2 \cdot (p - p_a) \cdot \rho_L}\text{, kg/s} \quad (34)$$

με

$$p = p_h + p_{aL}\text{, Pa} \quad (35)$$

και

$$p_h = \rho_L \cdot g \cdot h_L\text{, Pa} \quad (36)$$

όπου: A_h = διατομή της οπής, m^2
C_d = συντελεστής εκροής
g = επιτάχυνση βαρύτητας, m/s^2
h_L = (σχετική) στάθμη υγρού, m
p = ολική πίεση στην οπή, Pa
p_h = (υδραυλική) πίεση υγρού, Pa
p_{aL} = εξωτερική πίεση πάνω από το υγρό, Pa
p_a = ατμοσφαιρική πίεση, Pa
q_s = ρυθμός ροής μάζας, kg/s
ρ_L = πυκνότητα υγρού, kg/m^3

Προτεινόμενες τιμές: για απότομα ανοίγματα C_d = 0,62, για ευθύγραμμα ανοίγματα C_d = 0,82, για ομαλά (στρογγυλεμένα) ανοίγματα C_d = 0,96 και για ρήξη αγωγού C_d = 1,00.

2.11.2. Διαδικασία Υπολογισμών ADAM

Στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει γίνει η ανάπτυξη του λογισμικού ADAM (Accident Damage Analysis Module), που αναπτύχθηκε από το Joint Research Centre (JRC) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (EC) για την αξιολόγηση των φυσικών επιπτώσεων ενός βιομηχανικού ατυχήματος που προκύπτει από ακούσια απελευθέρωση μιας επικίνδυνης ουσίας.

Αυτό το λογισμικό προορίζεται ειδικά για να βοηθήσει τις αρμόδιες αρχές της ΕΕ, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την εφαρμογή της οδηγίας Seveso στις χώρες τους, στην αξιολόγηση των πιθανών συνεπειών ενός βιομηχανικού ατυχήματος με δομημένο και ολοκληρωμένο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα, το ADAM έχει σχεδιαστεί για να εφαρμόσει τον υπολογισμό των φυσικών επιπτώσεων ενός βιομηχανικού ατυχήματος όσον αφορά τη θερμική ακτινοβολία, την υπερπίεση ή την τοξική συγκέντρωση που μπορεί να προκύψει από την απώλεια συγκράτησης μιας εύφλεκτης ή τοξικής ουσίας. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα μοντέλα και συνδυάστηκαν για να προσομοιώσουν την πιθανή εξέλιξη ενός ατυχήματος, από τη στιγμή της απελευθέρωσης μέχρι την τελική ζημιά. Το λογισμικό δεν είναι διαθέσιμο στο κοινό παρά μόνο σε εξουσιοδοτημένους φορείς. Ο οδηγός εφαρμογής

περιλαμβάνει αναφορές και σε φαινόμενα σχηματισμού πύρινης σφαίρας, και σε περίπτωση έκλυσης υγρού από δοχείο. Η προτεινόμενη διαδικασία που χρησιμοποιείται από το λογισμικό ADAM παρατίθεται στη συνέχεια.[13]

Το υγρό που περιέχεται στο δοχείο βρίσκεται σε κατάσταση υπόψυξης, δηλαδή η θερμοκρασία αποθήκευσης T είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία βρασμού T_b σε πίεση περιβάλλοντος p_a. Έτσι, δεν υπάρχει εκτόνωση κατά την απελευθέρωση και ο τύπος απελευθέρωσης είναι καθαρό υγρό. Σαφώς, η οπή του δοχείου ή η ρήξη του σωλήνα πρέπει να βρίσκεται κάτω από τη στάθμη του υγρού, διαφορετικά δεν υπάρχει εκροή υγρού (εκτός από το αέριο πάνω από αυτό).

Σε περίπτωση διαρροής ή οπής από το δοχείο, ο ρυθμός ροής απελευθέρωσης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Bernoulli, δηλαδή:

$$q_{hole} = C_d \cdot A_h \cdot \sqrt{2 \cdot (p_h - p_a) \cdot \rho} \qquad (37)$$

όπου: ρ = πυκνότητα του υγρού, kg/m^3

p_h = άθροισμα της πίεσης αποθήκευσης (συνήθως η πίεση περιβάλλοντος p_a) και του όρου υδροστατικής πίεσης $\rho \cdot g \cdot \Delta h$, με Δh τη διαφορά μεταξύ της στάθμης του υγρού h_L και της απόστασης του κέντρου της οπής από τον πυθμένα του δοχείου h_{out}, Pa

g = επιτάχυνση της βαρύτητας, m/s^2.

Για τις εκλύσεις από αγωγούς, εξετάζεται η ακόλουθη εξίσωση, με τις παραμέτρους να έχουν την ίδια έννοια με την περίπτωση που παρουσιάστηκε πιο πάνω:

$$q_{pipe} = A_h \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (p_h - p_a) \cdot \rho}{f_D \cdot \left(\frac{L_p}{D_p}\right) + \sum_i K_i}} \qquad (38)$$

όπου: p_h = πίεση ηρεμίας (δηλαδή η πίεση του αερίου πάνω από το υγρό συν το μανομετρικό ύψος), Pa

p_e = πίεση η κατάντη στον αγωγό σε σχέση με τη ρήξη του αγωγού, Pa

f_D = συντελεστής τριβής Darcy

$\sum_i K_i$ = συντελεστές απωλειών. Ο όρος αντιπροσωπεύει όλες τις άλλες πηγές απωλειών τριβής στο σωλήνα, όπως η είσοδος του αγωγού, η έξοδος του αγωγού και όλα τα εξαρτήματα, δηλαδή γωνίες, διασταυρώσεις, βαλβίδες και μειωτήρες, αντιπροσωπεύοντας σημαντική απώλεια πίεσης στα περισσότερα συστήματα αγωγών.

Η εξάρτηση των f_D και K_i από τη ροή (q) μέσω του αριθμού Reynolds απαιτεί την επίλυση της εξίσωσης (36) μέσω της επαναληπτικής διαδικασίας που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα, η οποία αφορούσε την εκτίμηση της πίεσης στο κατάντη σημείο p_e. Σαφώς, σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη εξίσωση για την απελευθέρωση ενός υγρού από μια οπή (δηλαδή τη χρήση της εξίσωσης (37)).

Η διαδικασία που ακολουθείται συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

1. Ορισμός των αρχικών συνθηκών και υπολογισμός της πυκνότητας του υγρού. Υπολογισμός του αρχικού ρυθμού ροής q_0 (χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (37) ή (38).
2. Επιλογή του πρώτου χρονικού βήματος Δt_1 (s),το οποίο ορίζεται με βάση τον λόγο μεταξύ της αρχικής εκροής μάζας και της συνολικής μάζας που περιέχεται στο δοχείο (<0,2%). Από το βήμα αυτό και μετά αρχίζει η επαναληπτική διαδικασία.
3. Υπολογισμός της ανηγμένης μάζας m_1 (kg) εντός του δοχείου, του σχετικού όγκου V_1 και, με τη σειρά του, της ανηγμένης στάθμης υγρού (h_{L1}), ως συνέπεια της εκροής υγρού.

[13] L. Fabbri, M. Binda, Y. Bruinen de Bruin: "Accident Damage Analysis Module (ADAM) – Technical Guidance", EUR 28732 EN, 2017, ISBN 978-92-79-71879-3, doi:10.2760/719457

4. Εάν το δοχείο είναι ατμοσφαιρικό και μη σφραγισμένο, η πίεση αποθήκευσης και η θερμοκρασία θεωρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια της εκροής υγρού. Αντίθετα, εάν το δοχείο είναι σφραγισμένο, ενώ η στάθμη του υγρού πέφτει η εσωτερική πίεση μειώνεται, λόγω μερικού σχηματισμού κενού στο άνω μέρος του δοχείου και εκτιμάται με την παραδοχή ότι το αέριο πάνω από το υγρό υφίσταται αδιαβατική εξάτμιση. Όταν το άθροισμα αυτής της πίεσης και του υδροστατικού όρου είναι κάτω από την ατμοσφαιρική πίεση, η πίεση αποθήκευσης ρυθμίζεται και πάλι στην ατμοσφαιρική πίεση, δεδομένου ότι θεωρείται ότι θα εισέλθει αέρας από την οπή, με αποτέλεσμα την εκροή επιπλέον ποσότητας υγρού.
5. Υπολογισμός του ρυθμού ροής q_1 με τη χρήση της ίδιας εξίσωσης όπως στο βήμα 1, χρησιμοποιώντας τις πρόσφατα υπολογισμένες παραμέτρους, και ενημέρωση του χρονικού βήματος.

Τα βήματα 3 έως 5 επαναλαμβάνονται επαναληπτικά έως ότου η πίεση εντός του δοχείου προσεγγίσει την πίεση περιβάλλοντος p_a (το κατώτατο όριο του ρυθμού ροής που λαμβάνεται υπόψη στο ADAM είναι 0,002 kg/s).

Κεφάλαιο 3

3.1. Έλαια Μετασχηματιστών

Το έλαιο μετασχηματιστή είναι ένα κρίσιμο συστατικό στους ηλεκτρικούς μετασχηματιστές, καθώς χρησιμεύει τόσο ως μονωτικό μέσο όσο και ως ψυκτικό μέσο.
Το έλαιο μετασχηματιστών, γνωστό και ως μονωτικό έλαιο, είναι ένα διαφανές ανοιχτόχρωμο υγρό απαραίτητο για τη μόνωση και την ψύξη των μετασχηματιστών. Μια βασική κατηγορία που λειτουργεί και ως αναφορά σε σχέση με άλλους τύπους ελαίων αποτελούν τα ορυκτέλαια. Τα ορυκτέλαια, είναι προϊόντα επεξεργασίας του πετρελαίου και αποτελούνται κυρίως από κορεσμένους παραφινικούς και ναφθενικούς υδρογονάνθρακες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, με πυκνότητα περίπου 895 kg/m^3και σημείο πήξης κάτω από -45 °C.
Οι κύριες λειτουργίες που καλείται να επιτελέσει το έλαιο του μετασχηματιστή είναι:

- Μόνωση: Το έλαιο μετασχηματιστή προσφέρει ανώτερη διηλεκτρική αντοχή σε σύγκριση με τον αέρα, εξασφαλίζοντας αποτελεσματική μόνωση και αντοχή στην υγρασία για τα εσωτερικά εξαρτήματα του μετασχηματιστή.
- Διάχυση θερμότητας: Με υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα, το έλαιο μετασχηματιστή απορροφά και διαχέει τη θερμότητα που παράγεται κατά τη λειτουργία, διατηρώντας τις βέλτιστες θερμοκρασίες λειτουργίας μέσω συναγωγής.
- Προστασία από εκκενώσεις (ηλεκτρικό τόξο): Παίζει καθοριστικό ρόλο στην προστασία από το ηλεκτρικό τόξο που δημιουργείται κατά τη διάρκεια των λειτουργιών εναλλαγής στο εσωτερικό των μετασχηματιστών, χάρη στην εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα και την ικανότητά του να αντέχει υψηλές θερμοκρασίες και πίεση αερίου.

Οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιούν τα έλαια μετασχηματιστών περιλαμβάνουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Πυκνότητα: Πρέπει να είναι σχετικά μικρή για να διευκολύνει την καταβύθιση της υγρασίας και των ακαθαρσιών.
- Ιξώδες: Το μέτριο ιξώδες εξασφαλίζει αποτελεσματική απαγωγή θερμότητας χωρίς να διακυβεύεται το σημείο ανάφλεξης.
- Σημείο ανάφλεξης: Ιδανικά πάνω από 136 °C για να διασφαλίζεται η ασφαλής λειτουργία υπό διαφορετικές συνθήκες.
- Σημείο πήξης: Προτιμώνται χαμηλότερα σημεία πήξης για τη διατήρηση της ρευστότητας σε ψυχρότερα περιβάλλοντα.
- Περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες: Χαμηλά επίπεδα προσμίξεων (π.χ. οξέα, αλκάλια, θείο, τέφρα) ελαχιστοποιούν τις διαβρωτικές επιδράσεις στα υλικά του μετασχηματιστή.
- Σταθερότητα και γήρανση: Βέλτιστη ισορροπία αντίστασης στην οξείδωση και σταθερότητας για τη διατήρηση της μακροχρόνιας απόδοσης.

Οι κύριοι τύποι ελαίων μετασχηματιστών είναι:

- Ορυκτέλαια: Χρησιμοποιούνται συνήθως στους παραδοσιακούς μετασχηματιστές, οι παραλλαγές ορυκτελαίων (25 cSt και 45 cSt) διαφέρουν με βάση τις διαδικασίες διύλισης και είναι κατάλληλες για διαφορετικές κλιματικές συνθήκες. Ωστόσο, περιορίζονται από υψηλά σημεία ροής, περιορίζοντας τη χρήση σε πολύ ψυχρά περιβάλλοντα.
- Φυτικά έλαια (φυσικοί εστέρες): Προερχόμενα από ανανεώσιμες πηγές, τα φυσικά εστερικά έλαια προσφέρουν ανώτερα περιβαλλοντικά οφέλη με βιοδιασπασιμότητα που υπερβαίνει το 97% σε 28 ημέρες. Παρέχουν υψηλότερα σημεία ανάφλεξης, πυρασφάλεια και παρατεταμένη διάρκεια ζωής σε σύγκριση με τα ορυκτέλαια, καθιστώντας τα κατάλληλα για περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές.
- Έλαια σιλικόνης: Τα έλαια σιλικόνης έχουν υψηλά σημεία ανάφλεξης, τουλάχιστον 300 °C. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μετασχηματιστές που απαιτούν υψηλότερα επίπεδα πυραντίστασης, όπως αυτοί που χρησιμοποιούνται σε εσωτερικούς χώρους. Ωστόσο, έχουν το μειονέκτημα ότι δεν ενσωματώνεται καλά με άλλα υγρά και η τιμή του είναι

περίπου εξαπλάσια από εκείνη των ορυκτελαίων, γεγονός που αυξάνει το κόστος του μετασχηματιστή.[14]

3.2. Σημείο Ανάφλεξης

Η ιδιότητα που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει εάν ένα υλικό αναφλέγεται εύκολα ή όχι, είναι το σημείο ανάφλεξης. Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία σε ατμοσφαιρική πίεση (760 mm Hg, 101,3 kPa) στην οποία η προσαγωγή μιας δοκιμαστικής φλόγας θα προκαλέσει την ανάφλεξη των ατμών ενός δείγματος υπό καθορισμένες συνθήκες δοκιμής. Το δείγμα θεωρείται ότι έχει φθάσει στο σημείο ανάφλεξης όταν εμφανιστεί μια εμφανής φλόγα και διαδοθεί ακαριαία στην επιφάνεια του δείγματος. Τα δεδομένα του σημείου ανάφλεξης χρησιμοποιούνται στους κανονισμούς μεταφοράς και ασφάλειας για τον προσδιορισμό των εύφλεκτων και αναφλέξιμων υλικών. Τα δεδομένα του σημείου ανάφλεξης μπορούν επίσης να υποδείξουν την πιθανή παρουσία ιδιαίτερα πτητικών και εύφλεκτων συστατικών σε ένα σχετικά μη πτητικό ή μη εύφλεκτο υλικό.

Το σημείο ανάφλεξης για μια ένωση ή ένα καύσιμο είναι η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών της ένωσης είναι επαρκής για την παραγωγή των ατμών που απαιτούνται για την αυθόρμητη ανάφλεξη του υδρογονάνθρακα με τον αέρα με την παρουσία εξωτερικής πηγής, δηλαδή σπινθήρα ή φλόγας. Από αυτόν τον ορισμό είναι σαφές ότι οι ενώσεις ή τα καύσιμα με υψηλότερες τάσεις ατμών (ελαφρύτερες ενώσεις) έχουν χαμηλότερα σημεία ανάφλεξης. Γενικά, το σημείο ανάφλεξης αυξάνεται με την αύξηση του σημείου ζέσης. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί σημαντική παράμετρο για λόγους ασφαλείας, ιδίως κατά την αποθήκευση και μεταφορά πτητικών προϊόντων αργού πετρελαίου σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος γύρω από μια δεξαμενή αποθήκευσης πρέπει να είναι πάντοτε μικρότερη από το σημείο ανάφλεξης του καυσίμου, ώστε να αποφεύγεται η πιθανότητα ανάφλεξης. Το σημείο ανάφλεξης χρησιμοποιείται ως ένδειξη της πιθανότητας εκδήλωσης πυρκαγιάς και έκρηξης ενός προϊόντος πετρελαίου (μέθοδος Pensky Martens, ASTM D93). Υπάρχει μια άλλη μέθοδος μέτρησης του σημείου ανάφλεξης γνωστή ως μέθοδος ανοιχτού δοχείου για έλαια με σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο από 80 °C (μέθοδος Cleveland, ASTM D92). Το σημείο ανάφλεξης δεν πρέπει να συγχέεται με το σημείο καύσης, το οποίο ορίζεται ως η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία ο υδρογονάνθρακας θα συνεχίσει να καίγεται για τουλάχιστον 5 δευτερόλεπτα μετά την ανάφλεξή του από φλόγα.[15]

3.3. Μονωτικά Υλικά Μετασχηματιστών – Σχηματισμός Αερίων

Η μόνωση των μετασχηματιστών ισχύος αποτελείται συνήθως από στερεή και υγρή μόνωση. Η στερεή μόνωση κατασκευάζεται από χαρτί Kraft, χαρτί manila και χαρτόνι. Σε ορισμένους τύπους μετασχηματιστών ισχύος, όπως οι ανεμογεννήτριες ή οι ηλιακά συστήματα, χρησιμοποιούνται φυσικοί εστέρες, ωστόσο, τα ορυκτέλαια εξακολουθούν να είναι μακράν τα έλαια που χρησιμοποιούνται ευρύτερα. Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι τα έλαια αυτά, υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας, παρουσιάζουν το σχηματισμό αέριων υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Ο σχηματισμός αυτός είναι συνεχής σε χαμηλό όγκο κατά τη διάρκεια ζωής του εξοπλισμού ωστόσο, σε βλάβες ή άλλες μη φυσιολογικές συνθήκες, μπορεί να παρατηρηθεί ανισορροπία στο σχηματισμό και αύξηση της ποσότητας αυτών των αερίων. Τα θερμά σημεία με θερμοκρασίες άνω των 300 °C οδηγούν κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό ακόρεστων υδρογονανθράκων. Επιπλέον, εάν υπερθερμανθεί και το κυτταρινούχο υλικό

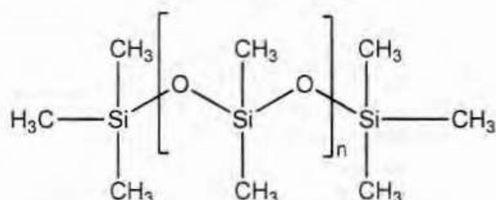
[14] C. C. Claiborne, H. A. Pearce: "Transformer Fluids", IEEE Electrical Insulation Magazine, 5, (1989), pp. 16-19, doi: 10.1109/57.35599

[15] D.S.J. "Stan" Jones, P.R. Pujado (Editors): Handbook of Petroleum Processing, Springer, Dordrecht, 2006, ISBN-13 978-1-4020-2820-5

(χαρτί), παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός μη φυσιολογικών συγκεντρώσεων CO και CO_2.[16] Η ανάλυση των διαλυμένων αερίων (DGA) σε μετασχηματιστές ισχύος καταγράφεται ως ανάλυση του σχηματισμού αερίων υδρογονανθράκων και η πρώτη μελέτη σχετικά με το θέμα αυτό δημοσιεύθηκε τον Φεβρουάριο του 1919 στο περιοδικό "The Electric Journal". Στη μελέτη αυτή αναφέρθηκαν οι πρώτες παρατηρήσεις σχετικά με το πρότυπο σχηματισμού των αερίων και τα αέρια που σχηματίστηκαν αποτελούνταν από CO_2 (1,17%), βαρείς υδρογονάνθρακες (4,86%), O_2 (1,36%), CO (19,21%), H_2 (59,10%), N_2 (10,10%) και CH_4 (4,2%). Ο συγγραφέας υπογράμμισε το υψηλό ποσοστό του H_2 και την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη και την ποσότητα των διαλυμένων αερίων. Το 1928, με βάση τη γνώση του προβλήματος, αναπτύχθηκε ο μηχανισμός αντιμετώπισης του σχηματισμού αερίων σε περίπτωση βλάβης του εξοπλισμού, το ρελέ Buchholz.[17]
Η ύπαρξη του προβλήματος του σχηματισμού αερίων στα έλαια μετασχηματιστών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μεθόδων ελέγχου της ποιότητας και της καταλληλότητάς τους να παραμείνουν σε λειτουργία ή να αντικατασταθούν. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις απεικόνισης των αναλογιών συγκεκριμένων συστατικών όπως το τρίγωνο και το πεντάγωνο Duvall, το πεντάγωνο Mansour και το επτάγωνο DGA.[18,19]

3.4. Έλαια Σιλικόνης

Τα έλαια σιλικόνης που χρησιμοποιούνται στους μετασχηματιστές είναι υγρά πολυδιμεθυλοσιλοξάνια, τα οποία διαφέρουν σημαντικά στη σύνθεση από τα ορυκτέλαια των μετασχηματιστών. Το Σχήμα 3.1 δείχνει μια τυπική χημική δομή. Αν και πολλά από τα αέρια που παράγονται υπό θερμική και ηλεκτρική καταπόνηση είναι τα ίδια για τα ορυκτέλαια και τα έλαια σιλικόνης, υπάρχουν διαφορές στις αναλογίες αυτών των αερίων.[20] Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι τυπικές συγκεντρώσεις αερίων στις διάφορες συνθήκες, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν αέρια λόγω σφάλματος σε μετασχηματιστές με έλαιο σιλικόνης. Έτσι, θα πρέπει να αναμένονται διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών των αερίων στο έλαιο σιλικόνης από ό,τι στο ορυκτέλαιο.



Σχήμα 3.1. Χημικός τύπος πολυδιμεθυλοσιλοξανίου

3.5. Αιτίες Σχηματισμού Αερίων σε Μετασχηματιστές

Οι δύο κύριες αιτίες σχηματισμού αερίων σε έναν μετασχηματιστή σε λειτουργία είναι οι θερμικές και οι ηλεκτρικές καταπονήσεις. Οι ασυνήθιστα υψηλές θερμοκρασίες του αγωγού

---

16 Bernd Christian, Armin Gläser: " The behavior of different transformer oils relating to the generation of fault gases after electrical flashovers", *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, **84**, (2017), pp. 261-266, doi:10.1016/j.ijepes.2016.06.007

17 Alcebíades Rangel Bessa, Jussara Farias Fardin, Patrick Marques Ciarelli and Lucas Frizera Encarnação: "Conventional Dissolved Gases Analysis in Power Transformers: Review", *Energies*, **16**, (2023), 7219, doi:10.3390/en16217219

18 Michel Duval: "The Duval Triangle for Load Tap Changers, Non-Mineral Oils and Low Temperature Faults in Transformers", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **24**, 6, (2008), pp. 22-29, doi:10.1109/MEI.2008.4665347

19 Osama E. Gouda, Salah H. El-Hoshy, Hassan H. El-Tamaly: " Proposed heptagon graph for DGA interpretation of oil transformers", *IET Generation, Transmission & Distribution*, **12**, 2, (2018), pp. 490-498, doi: 10.1049/iet-gtd.2017.0826

20 C. Schütt, I. Atanasova-Höhlein: "Solubility Coefficients and Their Importance for the Analysis of Dissolved Gases in Insulating Liquids", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **38**, (2021) pp. 24-29, doi:10.1109/MEI.2022.9648266

παράγουν αέρια από τη θερμική αποσύνθεση του ελαίου σιλικόνης και του στερεού (κυταρινούχου) μονωτικού. Αέρια παράγονται επίσης από την αποσύνθεση του ελαίου σιλικόνης και του στερεού μονωτικού που εκτίθενται σε δραστηριότητα μερικής εκκένωσης και στις υψηλές θερμοκρασίες που σχετίζονται με ηλεκτρικό τόξο.

Πίνακας 3.1. Συντελεστές διαλυτότητας Ostwald για έλαια σιλικόνης και ορυκτέλαια

	Έλαιο Σιλικόνης	Ορυκτέλαιο
Υδρογόνο (H_2)	0,057	0,0429
Άζωτο (N_2)	0,143	0,0745
Μονοξείδιο Άνθρακα (CO)	0,096	0,102
Οξυγόνο (O_2)	0,175	0,138
Μεθάνιο (CH_4)	0,514	0,337
Διοξείδιο Άνθρακα (CO_2)	1,401	0,900
Ακετυλένιο (C_2H_2)	(1)	0,938
Αιθυλένιο (C_2H_4)	(1)	1,35
Αιθάνιο (C_2H_6)	(1)	1,99

(1) Δεν έχει προσδιοριστεί πειραματικά

3.5.1. Θερμική Αποσύνθεση του Ελαίου

Η υπερθέρμανση του ελαίου σιλικόνης έχει ως αποτέλεσμα τη μερική αποσύνθεση του ρευστού και την παραγωγή αερίων χαμηλού μοριακού βάρους. Η σύνθεση των αερίων εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο στο έλαιο σιλικόνης, την εγγύτητα του γυμνού χαλκού και τη θερμοκρασία. Καθώς η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου αυξάνεται, η παραγωγή μεθανίου (CH_4) μειώνεται και παράγονται επίσης μικρές ποσότητες υδρογόνου (H_2), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και αιθυλενίου (C_2H_4). Εάν το έλαιο σιλικόνης περιέχει υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, παράγονται μεγάλες ποσότητες τόσο μονοξειδίου του άνθρακα όσο και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Στα δευτερεύοντα συστατικά περιλαμβάνονται το μεθάνιο και το αιθυλένιο. Το έλαιο σιλικόνης εν λειτουργία περιέχει συνήθως διαλυμένο οξυγόνο. Παρόλο που υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο, η υπερθέρμανση των ελαίων σιλικόνης παρουσία γυμνού χαλκού έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κυρίως μεθανίου.

3.5.2. Χημική Αποσύνθεση του Ελαίου

Η χημική αποσύνθεση του ελαίου σιλικόνης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αερίων, συμπυκνώσιμου υλικού και στερεού ιζήματος. Με βάση τις συνθήκες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, η ένταση μιας εκκένωσης περιγράφεται ως ήπια στην περίπτωση μεγέθους 10^{-8} Cb ανά εκκένωση και ως ισχυρή στην περίπτωση 10^{-5} Cb ανά εκκένωση. Οι μερικές εκκενώσεις AC θεωρούνται επίσης ήπιες. Το μέσο ύψος παλμού, όπως προσδιορίστηκε με τον ανιχνευτή PD, ήταν περίπου 10^{-9} Cb.
Η ποσότητα του συμπυκνώματος μειώθηκε με την αύξηση της έντασης της εκκένωσης και οι διαφορές λόγω της μοριακής σύνθεσης του ελαίου εξαφανίστηκαν σε υψηλότερες εντάσεις εκκένωσης. Παράλληλα, η εμφάνιση του ελαίου άλλαξε από ένα άχρωμο ίζημα που παρατηρείται μετά από ήπιες εκκενώσεις (μερική εκκένωση) σε ένα γκρίζο έως μαύρο ίζημα μετά από ισχυρές εκκενώσεις. Αν συσχετιστεί ο αριθμός των μορίων αερίου που παράγονται ανά μονάδα φορτίου, διαπιστώνεται ότι κάθε στοιχειώδες φορτίο που διέρχεται από την εκκένωση παράγει περίπου 2000 μόρια αερίου. Υποθέτοντας μια ενέργεια 5 - 10 eV απαραίτητη για τον ιονισμό ενός μορίου ή τη διάσπαση ενός δεσμού προκύπτει μια συνολική απώλεια ενέργειας 10-20 keV ανά φορτίο, η οποία είναι της τάξης μεγέθους της εφαρμοζόμενης τάσης.
Παρατηρήθηκε ότι η σύσταση του αερίου καθορίζεται από την ένταση της εκκένωσης. Το αέριο που παράγεται με μερική εκκένωση χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο ποσοστό

υδρογόνου και ακετυλενίου σε σύγκριση με το αέριο που παράγεται με πλήρεις εκκενώσεις. Από την άλλη πλευρά, οι μερικές εκκενώσεις παρήγαγαν περισσότερο μεθάνιο και αιθάνιο. Το ίδιο ισχύει και αν συγκριθούν οι συνθέσεις των αερίων μετά από ήπια και ισχυρή εκκένωση DC.

Για την ερμηνεία αυτών των αποτελεσμάτων έγινε η υπόθεση ότι οι χημικές αντιδράσεις εξελίσσονται μέσω δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο παράγεται πλάσμα από την ηλεκτρική εκκένωση. Συμβαίνει αποσύνθεση των μορίων του ελαίου και στο τέλος της εκκένωσης υπάρχει μια ορισμένη συγκέντρωση διαφόρων ιόντων, ριζών και ατόμων. Το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα μετά τον τερματισμό της ροής ρεύματος. Η θερμοκρασία στο κανάλι εκκένωσης μειώνεται γρήγορα και οι ρίζες, τα άτομα και τα ιόντα αρχίζουν να αντιδρούν μεταξύ τους και με τα μόρια του ελαίου. Σε μια ισχυρή εκκένωση όχι μόνο επιτυγχάνεται υψηλότερη θερμοκρασία, αλλά και η τοπική συγκέντρωση ριζών και ιόντων είναι επίσης υψηλότερη λόγω της υψηλότερης ροής ενεργειακών φορτίων. Το αποτέλεσμα είναι η πληρέστερη αποσύνθεση των μορίων στο κανάλι της εκκένωσης και τελικά ο σχηματισμός υδρογόνου αφενός και ακετυλενίου αφετέρου στο δεύτερο στάδιο. Σε μια μερική εκκένωση η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη και σχηματίζονται περισσότερες ρίζες μεθυλίου (CH_3), οι οποίες τελικά δίνουν μεθάνιο ή σε συνδυασμό δίνουν αιθάνιο.

Η χημική δομή του ελαίου επηρεάζει ελάχιστα τη σύνθεση του αερίου. Υπάρχει, ωστόσο, αξιοσημείωτη επίδραση του ιξώδους του ελαίου στη σύνθεση του αερίου. Η ποσότητα υδρογόνου και ακετυλενίου αυξάνεται με την αύξηση του ιξώδους, ενώ η μετατροπή προς μεθάνιο και αιθάνιο γίνεται μικρότερη.

Αυτή είναι η ίδια τάση που παρατηρείται με την αύξηση της έντασης της εκκένωσης. Ως εξήγηση υποτέθηκε ότι στο έλαιο υψηλότερου ιξώδους παρεμποδίζεται η διαστολή του καναλιού διάθεσης φορτίου, περιορίζοντας έτσι την ενέργεια σε μικρότερο όγκο με αποτέλεσμα την ισχυρότερη αποσύνθεση του υλικού. Όσον αφορά την επίδραση του ιξώδους του ελαίου, διαπιστώθηκε ότι για την ίδια ένταση εκκένωσης με τη μείωση του ιξώδους οι αναλογίες αερίων μετατοπίζονται προς την περιοχή της ηπιότερης εκκένωσης. Αντίθετα, με την αύξηση του ιξώδους η μετατόπιση γίνεται προς μια περιοχή ακόμη σκληρότερων συνθηκών εκκένωσης.

Τα αποτελέσματα της μελέτης αποσύνθεσης μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Υπάρχει μικρή επίδραση της μοριακής δομής στην αποσύνθεση του ελαίου υπό συνθήκες μερικής και πλήρους εκφόρτισης.
2. Αν και το υδρογόνο είναι το κύριο αέριο προϊόν, υπάρχει σαφής επίδραση της έντασης της εκκένωσης (που δίνεται από την ποσότητα του φορτίου που διέρχεται από το υγρό) στη δημιουργία μεθανίου, αιθανίου, αιθυλενίου και ακετυλενίου. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η συγκέντρωση του ακετυλενίου είναι ένας δείκτης για την ένταση της εκκένωσης.
3. Η σύγκριση της σύστασης του αερίου που λαμβάνεται σε έλαια διαφορετικού ιξώδους δείχνει ότι υπό συγκρίσιμες εντάσεις φορτίου διάσπασης η αύξηση του ιξώδους έχει το ίδιο αποτέλεσμα με την αύξηση της έντασης της εκκένωσης.[21]

3.5.3. Θερμική Αποσύνθεση Κυτταρινούχου Υλικού

Η υπερθέρμανση της κυτταρινούχου μόνωσης σε έναν μετασχηματιστή με έλαιο σιλικόνης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τόσο μονοξειδίου του άνθρακα όσο και διοξειδίου του άνθρακα. Ο λόγος του μονοξειδίου του άνθρακα προς το διοξείδιο του άνθρακα εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Αέριοι υδρογονάνθρακες δεν παράγονται συνήθως σε σημαντικές ποσότητες μόνο από την κυτταρινούχο μόνωση και, επομένως, η απουσία αυτών των αερίων

---

[21] J.G. Rabe, W.F. Schmidt, W. Klein: "Physico-Chemical Investigation of the Behavior of Silicone Oils Under the Influence of High Voltage Stress", *Journal of Electrostatics*, **7**, (1979), pp. 253-266, doi:10.1016/0304-3886(79)90078-0

μπορεί να βοηθήσει στη διάκριση μεταξύ της υπερθέρμανσης του ελαίου σιλικόνης και της υπερθέρμανσης της κυτταρινούχου μόνωσης.
Τα προϊόντα αποικοδόμησης της κυτταρίνης, όπως η 2-φουρφουραλδεΰδη και άλλα παράγωγα φουρανίου, τα οποία είναι διαλυτά στο έλαιο σιλικόνης, μπορούν να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την αποσύνθεση της κυτταρίνης. Η ανάλυση αυτή μπορεί να καθορίσει πότε η στερεή ή η ρευστή μόνωση, ή και τα δύο, έχουν υποστεί υπερθέρμανση.

3.5.4. Αποσύνθεση λόγω Μερικής Εκφόρτισης

Το υδρογόνο και το μεθάνιο είναι τα κυρίαρχα αέρια που παράγονται από τις μερικές εκκενώσεις σε έναν μετασχηματιστή με έλαιο σιλικόνης. Μπορούν επίσης να παραχθούν μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα, ακετυλενίου και αιθανίου.

3.5.5. Διάσπαση από Ηλεκτρικό Τόξο

Τα κυριότερα αέρια που παράγονται κατά την ηλεκτρική εκκένωση (τόξο) σε μετασχηματιστή εμβαπτισμένο σε έλαιο σιλικόνης είναι υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα και μικρές ποσότητες ακετυλενίου. Τα αέρια που παράγονται από το έλαιο σιλικόνης περιέχουν πολύ μεγαλύτερη αναλογία υδρογόνου προς ακετυλένιο σε σύγκριση με τα αέρια που παράγονται από έναν μετασχηματιστή γεμάτο ορυκτέλαιο. Με βάση τις τιμές συντελεστών κατανομής αερίων μεταξύ αέριας και υγρής φάσης, φαίνεται ότι η διαλυτότητα υδρογόνου και μεθανίου είναι υψηλότερη στα έλαια σιλικόνης σε σχέση με τα ορυκτέλαια (Πίνακας 3.1). Αυτό σημαίνει ότι σε ένα έλαιο σιλικόνης υπάρχουν διαλυμένες μεγαλύτερες ποσότητες αυτών των αερίων σε σχέση με τα ορυκτέλαια. Η παρουσία οποιασδήποτε ποσότητας ακετυλενίου σε έναν μετασχηματιστή με έλαιο σιλικόνης μπορεί να αποτελεί ένδειξη ενός δυνητικά σοβαρού προβλήματος.[22] Υπάρχουν αρκετές δημοσιευμένες εργασίες οι οποίες αναφέρονται σε αυτό το θέμα. Σε αρκετές από αυτές πραγματοποιείται ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των αερίων στο έλαιο του μετασχηματιστή. Ο κύριος λόγος για τον οποίο πραγματοποιείται αυτή η ανάλυση είναι για τον έλεγχο της κατάστασης του μετασχηματιστή, και μπορεί να λειτουργήσει ως μια διαδικασία πρόβλεψης (και πρόληψης) πιθανής αστοχίας του μετασχηματιστή. Εξαιρουμένου του διοξειδίου του άνθρακα, όλα τα υπόλοιπα αέρια που ανιχνεύονται από την αποσύνθεση και τη διάσπαση των ελαίων (και των ελαίων σιλικόνης είναι αναφλέξιμα.
Όσον αφορά την ποσότητα των παραγόμενων αερίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής ηλεκτρικού τόξου, αυτή εκτιμήθηκε σε 0,05 – 0,08 l/kW·s, που αντιστοιχεί σε 0,16 – 0,45 l/kW·s (κανονική πίεση, θερμοκρασία 2.000 K). Επίσης, παρατηρήθηκαν βλάβες από τήγμα στις άκρες των ηλεκτροδίων από ανοξείδωτο χάλυβα, από τις οποίες συνάγεται ότι η μέση θερμοκρασία του αερίου κατά τη διάρκεια του τόξου ήταν στην πραγματικότητα στο σημείο τήξης ή υψηλότερη από αυτό. Επίσης, παρατηρήθηκαν ζημιές από τήγμα στις άκρες των ηλεκτροδίων από ανοξείδωτο χάλυβα, από τις οποίες συνήχθη ότι η μέση θερμοκρασία του αερίου κατά τη διάρκεια του τόξου ήταν στην πραγματικότητα στο σημείο τήξης του ανοξείδωτου χάλυβα, (1.700 K), ή υψηλότερη από αυτή. Αναφορικά με τη σύσταση των παραγόμενων αερίων, το κύριο συστατικό ήταν το υδρογόνο, και στη συνέχεια το μεθάνιο και το ακετυλένιο.[23]
Αναφορικά με τον υπολογισμό της ποσότητας του παραγόμενου αερίου, στοιχεία υπολογισμού βρέθηκαν σε μία μόνο εργασία, στην οποία αναφέρεται πως λαμβάνοντας υπόψη τον διαχωρισμό των επαφών ανοίγματος, άρα και το κατά προσέγγιση μήκος τόξου, η ισχύς του τόξου μπορεί να προκύψει από την υπολογιζόμενη κλίση 45 έως 48 kV/m. Με 40 kJ

[22] IEEE Std C57.146-2005, IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Silicone-Immersed Transformers, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 3 Park Avenue. New York. NY 10016-5997, USA, 2005, ISBN 0-7381-4831-8

[23] Hideyuki Miyahara, Akira Yamagishi, Hiroyuki Sampei, Yukiyasu Shirasaka: "Recent Trends of Low-viscosity Silicone Liquid Immersed Transformers", IEEE 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, July 19-23, 2009, Harbin, China, pp. 212-215, doi:10.1109/ICPADM.2009.5252470

ανά λίτρο ιονισμένου αερίου, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (STP), μπορεί έτσι να εκτιμηθεί ο ρυθμός παραγωγής εκρηκτικού αερίου (όπως το αναφέρει ο συντάκτης της εργασίας).[24] Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με έλαιο σιλικόνης 100 cSt, και από την ανάλυση της σύστασης του αερίου βρέθηκε κατά κύριο λόγο υδρογόνο (78,1%) και ελαφροί υδρογονάνθρακες (μεθάνιο 9,7%, ακετυλένιο 3,5%, αιθυλένιο 2,0%, αιθάνιο 0,9%). Το μονοξείδιο του άνθρακα ήταν 5,7% και το διοξείδιο του άνθρακα 0,1%. Σε συγκριτική μελέτη σχετικά με την ποσότητα του παραγόμενου αερίου από έλαια σιλικόνης και ορυκτέλαιο, ο όγκος των αερίων ήταν συγκρίσιμος, και υπό τις συνθήκες της δοκιμής (σύστημα μετασχηματιστή διανομής 25 kVA, με τάση 0 – 13,8 kV προς αυτομετασχηματιστή 0 – 120 V με διάκενο ηλεκτροδίου 0,020" (0,508 mm), θερμοκρασία 25 °C), ο παραγόμενος όγκος αερίου για το ορυκτέλαιο μετρήθηκε 375 ml/h και για το έλαιο σιλικόνης 50 cSt 350 ml/h.[25] Σημειώνεται πως σε καμία από τις εργασίες αυτές δε γίνεται αναφορά στο σημείο ανάφλεξης του χρησιμοποιημένου ελαίου του μετασχηματιστή.[26,27,28,29,30,31] Στις περισσότερες από αυτές τις εργασίες γίνεται επίσης αναφορά πως από τα αέρια που μετρήθηκαν, αυτό που βρέθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν το υδρογόνο. Σε αρκετές δε περιπτώσεις η συγκέντρωση των ελαφρών υδρογονανθράκων εκφράζεται ως λόγος ως προς τη συγκέντρωση υδρογόνου. Γενικά, το επίπεδο υδρογόνου και μεθανίου για τα ορυκτέλαια είναι υψηλότερο από το έλαια σιλικόνης, αλλά το επίπεδο μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα είναι χαμηλότερο. Επίσης, το επίπεδο αιθανίου, αιθυλενίου και ακετυλενίου είναι χαμηλό στο και στις δύο περιπτώσεις. Το κατώτατο επίπεδο διαλυμένων αερίων των ορυκτελαίων και των ελαίων σιλικόνης παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2.[32]

3.6. Αναφλεξιμότητα Ελαίων Σιλικόνης

Τα έλαια σιλικόνης θεωρούνται ως δύσφλεκτα, καθώς στην αρχική τους κατάσταση εμφανίζουν πολύ υψηλά σημαία ανάφλεξης και πολύ υψηλά σημεία καύσης. Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται αναφλέξιμες, αλλά δεν έχουν πραγματικά σημεία καύσης. Η καύση μπορεί να διατηρηθεί εάν η θερμότητα που παρέχεται στην ένωση είναι επαρκής για να προκαλέσει αποπολυμερισμό ή αποσύνθεση. Έτσι, μόνο τα πολυμερή μικρής αλυσίδας καίγονται πραγματικά.[33]

---

24 Herbert F. Vogel: "Some Considerations on Silicone Oil in High-Current and Energy-Disconnecting Mechanisms", LA-10035-MSUC-20, Los Alamos, March 1984, https://inis.iaea.org/records/9e1ck-0t627

25 R.F. Burow, G.A. Vincent, W.T. Brooks: "Methods for Evaluating New Dielectric Liquids for Use in High Voltage Electrical Equipment", IEEE 1973 Electrical Insulation Conference, Chicago, 30 September 1973 - 04 October 1973, doi: 10.1109/EIC.1973.7468674

26 Fuhimiro Endo, Shinpei Yamamoto, Takayuki Sadakane, Akira Yamagishi, Katsunori Miyagi, Hitoshi Okubo: "Analysis of Gasses Generated by Electrical Discharges in Low Viscosity Silicone Oil", IEEE 2008 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, Beijing, China, April 21-24, 2008, doi:10.1109/CMD.2008.4580279

27 Suwarno Harjo, Ishak Nasution: "Effects of electric arc on the dielectric properties, partial discharge patterns and dissolved gases in silicone oil", International Conference on Electrical Engineering and Informatics, ICEEI 2011, Bandung, Indonesia, 17-19 July 2011, doi:10.1109/ICEEI.2011.6021535

28 Ruobing Zhang, Zhichun Qiu, Jun Wu, Xin Li, Shanshan Wang: "Study on Gaseous Products in the Aging Process of Silicone Oil in Cable Terminals", 2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena – Cancun – Mexico, 21-24 October 2018, doi:10.1109/CEIDP.2018.8544876

29 Ian L. Hosier Alun. S. Vaughan, Oliver Cwikowski: "Electrical aging of silicone oil", 2020 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Knoxville, Tennessee, USA, 22 June-3 July 2020, doi:10.1109/EIC47619.2020.9158574

30 W. J. Chatterton and J. L. Goudie, "An update on silicone transformer fluid: Specification, manufacturing, maintenance and end of life options", 2000 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Anaheim, CA USA, April 2-5, 2000, pp. 412–416, doi:10.1109/ELINSL.2000.845537

31 A.J. Amalanathan, R. Sarathi, M. Zdanowski, R. Vinu, Z. Nadolny: "Review on Gassing Tendency of Different Insulating Fluids towards Transformer Applications", *Energies*, **16**, (2023), 488. doi:10.3390/en16010488

32 Jong-Fil Moon, Jae-Chul Kim, Tae-Hoon Im: "Expert System for Diagnosing Silicone Oil-Filled Transformers", *IFAC Proceedings Volumes*, **36**, 20, September 2003, pp. 905-909, doi:10.1016/S1474-6670(17)34588-3

33 D.B. Miller, V.E. Bower, M.M. Birky, C.M. Huggett, A.Macek: "An Appraisal of Tests and Standards for the Evaluation of Electrical Insulating Fluids", NBSIR 76-1054 Final Report, 1976,

Πίνακας 3.2. Κατώφλι συγκέντρωσης διαλυμένων αερίων (ppm) για ορυκτέλαια και έλαια σιλικόνης

Αέριο	Ορυκτέλαιο	Έλαιο Σιλικόνης
Υδρογόνο (H_2)	1800	200
Μεθάνιο (CH_4)	1000	100
Αιθάνιο (C_2H_6)	150	30
Αιθυλένιο (C_2H_4)	200	30
Ακετυλένιο (C_2H_2)	80	1
Μονοξείδιο Άνθρακα (CO)	1400	3000
Διοξείδιο Άνθρακα (CO_2)	10000	30000

Για την αξιολόγηση της καύσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος θερμιδομέτρου κώνου του σύμφωνα με τη μέθοδο IEC60695-8-3. Σύμφωνα με τη μέθοδο, τα δείγματα θερμαίνονται με κωνικό θερμαντήρα μεταφοράς θερμότητας στην πειραματική διάταξη της μεθόδου και η ανάφλεξη προκαλείται με την εφαρμογή σπινθήρα στους παραγόμενους ατμούς. Μελετήθηκαν οι μεταβολές στην ποσότητα του δείγματος, στην προσδιδόμενη θερμότητα, την ποσότητα των εκλυόμενων αερίων, του βάρους και των αερίων προϊόντων καύσης με την πάροδο του χρόνου, και ο ρυθμός απώλειας βάρους κατά την καύση κάθε δείγματος όταν επιβλήθηκε ένα συγκεκριμένο φορτίο θερμικής ακτινοβολίας για τον προσδιορισμό της ροής θερμότητας. Τα δείγματα μονωτικού υγρού ήταν έλαια σιλικόνης κινηματικού ιξώδους 20 cSt και 50 cSt που αντιστοιχούν στα μονωτικά υγρά υψηλού σημείου ανάφλεξης του προτύπου IEC-60076-14. Συγκρίθηκαν με δύο άλλα πυράντοχα μονωτικά υγρά - συνθετικός εστέρας και φυσικός εστέρας - και με το συμβατικά χρησιμοποιούμενο ορυκτέλαιο.
Όσον αφορά τον μέγιστο ρυθμό παραγωγής καπνού, η κατάταξη από αυτή τη δοκιμή ήταν: ορυκτέλαιο > φυσικός εστέρας > έλαιο σιλικόνης 20 cSt > έλαιο σιλικόνης 50 cSt > συνθετικός εστέρας. Τα έλαια σιλικόνης έχουν χαμηλό μέγιστο ρυθμό παραγωγής καπνού σε σύγκριση με τα άλλα μονωτικά υγρά. Η καύση του ελαίου σιλικόνης είναι μικρότερης έκτασης από τα άλλα έλαια επειδή ένα στρώμα υπολειμματικού διοξειδίου του πυριτίου που σχηματίζεται από την καύση καλύπτει την επιφάνεια του ελαίου σιλικόνης και διακόπτει την παροχή οξυγόνου στο υγρό σιλικόνης κάτω από τη φλόγα. Ωστόσο, αυτές οι ιδιότητες μπορεί να είναι λιγότερο σημαντικές όταν το έλαιο διαρρέει πάνω σε κατακόρυφη επιφάνεια, η οποία θα διέλυε το στρώμα διοξειδίου του πυριτίου. Όσον αφορά το μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας, η κατάταξη ήταν: ορυκτέλαιο > φυσικός εστέρας > συνθετικός εστέρας > έλαιο σιλικόνης 20 cSt > έλαιο σιλικόνης 50 cSt.[34,35]

3.7. Θερμική Αποικοδόμηση των Πολυδιμεθυλοσιλοξανίων

3.7.1. Αποπολυμερισμός

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός εργασιών που έχουν ασχοληθεί με το θέμα της αποικοδόμησης των πολυδιμεθυλοσιλοξανίων. Από τις εργασίες αυτές έχει διαπιστωθεί ότι οι διαφορές στη συμπεριφορά αποικοδόμησης των πολυσιλοξανίων οφείλονται σε δύο κύριους παράγοντες: (i) τον τύπο και τη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων του πολυμερούς και (ii) την παρουσία καταλυτικών ποσοτήτων προσμίξεων στο πολυμερές. Κύρια προϊόντα

https://www.govinfo.gov/content/pkg/GOVPUB-C13-431cc2195dd1d9739ab785a9cb8fd279/pdf/GOVPUB-C13-431cc2195dd1d9739ab785a9cb8fd279.pdf

34 CIGRE Working Group A2.33. Guide for Transformer Fire Safety Practices; CIGRE Technical Brochure TB 537: Paris, France, 2013, https://static.mimaterials.com/midel/documents/sales/Guide_for_Transformer_Fire_Safety_Practices.pdf

35 Kuniko Suzuki, Osami Sugawa, Akira Yamagishi, Katsunori Miyagi, Kyoko Kamiya: "Experimental Study on Ignition and Combustion Behaviors of Insulation Fluids for Transformer using Cone Calorimeter", *IEEJ Transactions on Power and Energy*, 127, (2007), pp. 797-802, doi:10.1541/ieejpes.127.797



των αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης είναι κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια.[36,37] Η διαδικασία αποπολυμερισμού είναι, επομένως, ένας συνδυασμός τριών διαφορετικών μηχανισμών αντίδρασης, οι οποίοι ονομάζονται μηχανισμοί "αποσυμπίεσης", "τυχαίας διάσπασης" και "εξωτερικά καταλυόμενοι". Για τα έλαια σιλικόνης που οι ακραίες ομάδες είναι αδρανείς (μεθύλια), ο κύριος μηχανισμός θερμικής διάσπασης είναι αυτός της τυχαίας διάσπασης.

3.7.2. Αντίδραση Τυχαίας Διάσπασης

Τα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια με αδρανείς ομάδες ως άκρα αποικοδομούνται είτε με αντιδράσεις δια- ή ενδομοριακής ανακατανομής που συμβαίνουν τυχαία μεταξύ των δεσμών σιλοξανίων της πολυμερικής ραχοκοκαλιάς. Ο μηχανισμός θερμικής αποικοδόμησης του πολυδιμεθυλοσιλοξανίου οδηγεί στο σχηματισμό του μικρότερου κυκλικού προϊόντος, του εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξανίου. Η τυχαία διάσπαση απαιτεί επαρκή ευκαμψία των τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, υψηλή πολικότητα των δεσμών σιλοξανίου και υψηλότερη θερμοδυναμική σταθερότητα των προϊόντων αποικοδόμησης από εκείνη των αρχικών (δηλαδή μακρομόρια ανοικτής αλυσίδας). Η αντίδραση αυτή είναι πάντα δυνατή όταν τα πολυμερή εκτίθενται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Σε σαφή αντίθεση με την αποκόλληση, ο μηχανισμός τυχαίας διάσπασης οδηγεί σε δραματική μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς από την αρχή της αποικοδόμησης και σε ταυτόχρονη διεύρυνση της κατανομής του μοριακού βάρους. Και τα δύο αποτελέσματα αποδίδονται στην πιο πιθανή θέση για την εμφάνιση της τυχαίας διάσπασης προς το μέσο της πολυμερικής αλυσίδας. Η μεταβατική κατάσταση μπορεί να σχηματιστεί σε οποιοδήποτε σημείο της πολυμερικής αλυσίδας και η διάσπαση των αλυσίδων του πολυδιμεθυλοσιλοξανίου προχωρεί έως ότου η εναπομένουσα γραμμική δομή είναι πολύ μικρή για να σχηματίσει νέους κύκλους ή/και η εξάτμιση των θραυσμάτων της βραχυκυκλωμένης αλυσίδας ανταγωνίζεται ευνοϊκά την κυκλοποίηση.[38] Η σχηματική απεικόνιση της διάσπασης των πολυδιμεθυλοσιλοξανίων προς σχηματισμό κυκλικών δομών απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Η θερμική οξείδωση του PDMS καταλύει την αποσύνθεση σε κυκλικά ολιγομερή που συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε περιβάλλον αέρα από ό,τι σε περιβάλλον αζώτου. Αυτή η διαδικασία ανταγωνίζεται την οξειδωτική διασταύρωση που σταθεροποιεί το υλικό. Περαιτέρω αποσύνθεση σε κυκλικά ολιγομερή συμβαίνει πάνω από 400 ° C όπως σε άζωτο, το οποίο ωστόσο επιταχύνεται από ανταγωνιστική οξείδωση. Σε υψηλό ρυθμό θέρμανσης (π.χ. 100 °C/min), η θερμική αποσύνθεση σε άζωτο και σε αέρα τείνει να επικαλύπτεται, επειδή ο ρυθμός αντίδρασης μεταξύ του υλικού και του οξυγόνου μειώνεται σημαντικά από τη χαμηλή διαλυτότητα οξυγόνου και τον υψηλό ρυθμό θερμικής υποβάθμισης.[39]

3.7.3. Κυκλικά Διμεθυλοσιλοξάνια

Όπως έχει αναφερθεί, τα έλαια σιλικόνης είναι πολυμερή υλικά που έχουν μοριακή δομή που περιέχει τον δεσμό –Si–C–, σιλοξάνιο, με ομάδες μεθυλίου CH_3. Σε γενικές γραμμές, τα χαμηλού μοριακού βάρους κυκλικά ολιγομερή σιλοξανίων (κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια) μπορούν να παραχθούν όταν το έλαιο σιλικόνης [$–Si–(CH_3)_2–O–$], αποσυντίθεται θερμικά. Μεταξύ των κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων όπως τα D3, D4 και D5, ειδικά τα D3 και D4 έχουν

---

36 T. Howard Thomas, T. C. Kendrick: "Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres", *Journal of Polymer Science: Part A-2*, **7**, (1969), pp. 537-549, doi:10.1002/pol.1969.160070308

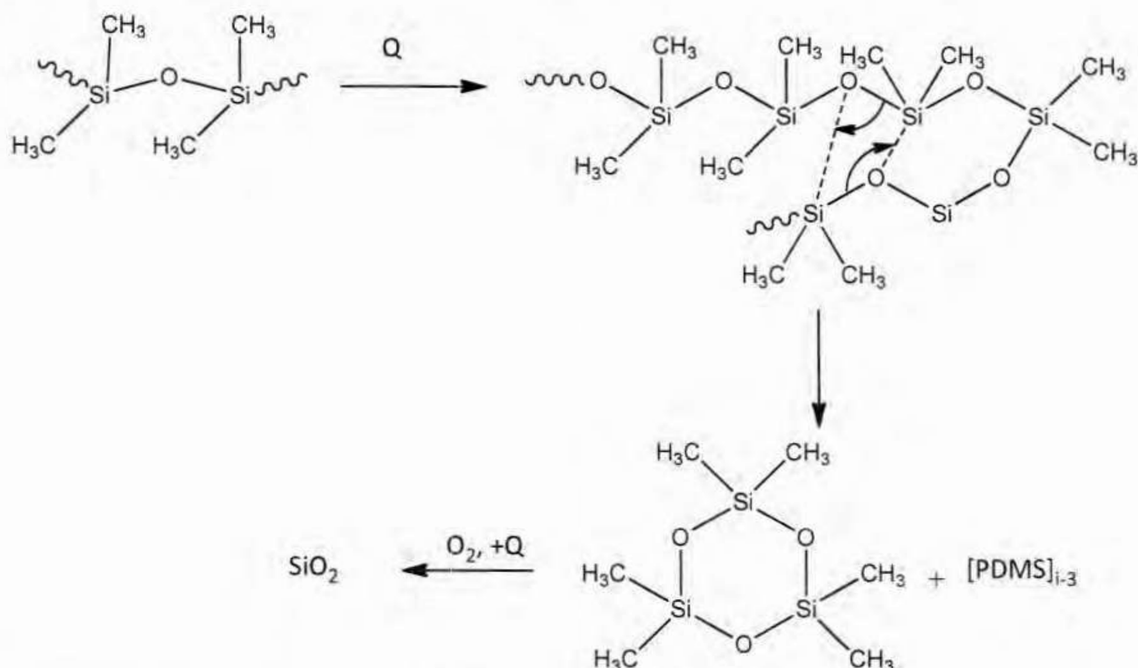
37 G. Camino, S.M Lomakin, M. Lageard: "Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms", *Polymer*, **43**, 7, (2002), pp. 2011-2015, doi:10.1016/S0032-3861(01)00785-6

38 Siska Hamdani, Claire Longuet, Didier Perrin, José-Marie Lopez-Cuesta, François Ganachaud: "Flame retardancy of silicone-based materials", *Polymer Degradation and Stability*, **94**, No 4, (2009), pp. 465-495, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019

39 G. Camino, S.M Lomakin, M. Lageard: "Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms", *Polymer*, **42**, 6, (2001), pp. 2395-2402, doi:10.1016/S0032-3861(00)00652-2

χαμηλό σημείο βρασμού και ενδέχεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μείωση του σημείου ανάφλεξης του ελαίου σιλικόνης. Θεωρείται ότι κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια έχουν χαμηλότερα σημείο βρασμού από εκείνα των συνήθων υδρογονανθράκων λόγω της χημικής τους δομής του δεσμού –Si–O–Si– που είναι η ενδιάμεση μοριακή κατάσταση μεταξύ ιοντικού δεσμού και ομοιοπολικού δεσμού. Επομένως, αυτός θα ήταν ένας λόγος για τη μείωση του σημείου ανάφλεξης των γηρασμένων ελαίων σιλικόνης. Οι βασικές ιδιότητες των κύριων κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων δίνονται στον Πίνακα 3.3.

Σε πειράματα θερμικής καταπόνησης ελαίων σιλικόνης σε θερμοκρασίες 180, 220 και 250 °C για διάστημα έως 5000 h, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του σημείου ανάφλεξης και του σημείου καύσης του ελαίου σιλικόνης, ιδίως για τις υψηλότερες θερμοκρασίες θερμικής καταπόνησης. Ειδικότερα, η μείωση του σημείου ανάφλεξης ήταν έντονη στο πρώτο στάδιο της θερμικής γήρανσης στους 250°C, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των σημείων ανάφλεξης και καύσης άνω των 100°C. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης σχηματίστηκαν υλικά χαμηλού μοριακού βάρους ή, με άλλα λόγια, υλικά με χαμηλό σημείο βρασμού. Η μείωση στα σημεία ανάφλεξης σχετίστηκε με το σχηματισμό κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων.[40]



Σχήμα 3.2. Σχηματισμός κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων από την αποδόμηση πολυδιμεθυλοσιλοξανίων

Σε πειράματα σύγκρισης θερμικής καταπόνησης και εφαρμογής ηλεκτρικού τόξου σε σύστημα ελαίου σιλικόνης 20 cSt/χαρτιού Kraft φάνηκε ότι η αναλογία του D3 ήταν η υψηλότερη μετά από θερμικά επιταχυνόμενη αποικοδόμηση, ενώ από την άλλη πλευρά, η αναλογία του D5 ήταν η υψηλότερη μετά από επίδραση ηλεκτρικού τόξου. Στην περίπτωση συστήματος ελαίου σιλικόνης/αρωματικού πολυαμιδικού χαρτιού η αναλογία του D3 ήταν επίσης η υψηλότερη μετά από θερμικά επιταχυνόμενη αποικοδόμηση σε υψηλές θερμοκρασίες και όσο υψηλότερη ήταν η θερμοκρασία θέρμανσης, τόσο υψηλότερη ήταν η αναλογία του D4. Στη συνθήκη χαμηλής θερμοκρασίας, η αντίδραση διάσπασης του

[40] K. Abe, M. Hamaguchi, T. Umemura, M. Umeda: (1998) "Thermal aging of silicone oil aromatic polyamide insulation systems", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **5**, (1998), 578–582, doi:10.1109/94.708275

πολυδιμεθυλοσιλοξανίου θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα στο τέλος της πολυμερικής αλυσίδας, επομένως παράγεται κυρίως D3 χαμηλού μοριακού βάρους, από την άλλη πλευρά, στη συνθήκη σχετικά υψηλής θερμοκρασίας ή στη συνθήκη εφαρμογής τόξου, η διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα πιο τυχαία, επομένως ο λόγος των D4 και D5 σχετικά υψηλού μοριακού βάρους ήταν αυξημένος.

Οι αναλογίες συγκέντρωσης των κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων μετά την επιταχυνόμενη από τη θερμότητα αποικοδόμηση ήταν διαφορετικές από εκείνες μετά από την εφαρμογή ηλεκτρικού τόξου.[41] Τα αποτελέσματα αυτά σημαίνουν ότι η διάγνωση βλαβών μέσω της ανάλυσης των αναλογιών συγκέντρωσης των κυκλικών σιλοξανίων D3, D4 και D5 με υγρό σιλικόνης θα πρέπει να είναι δυνατή με τον ίδιο τρόπο όπως με τις αναλογίες των αερίων αποσύνθεσης.[42]

Πίνακας 3.3. Ιδιότητες κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων

Ονομασία	Εξαμεθυλο κυκλο τρι σιλοξάνιο (D3)	Οκταμεθυλο κυκλο τρι σιλοξάνιο (D4)	Δεκαμεθυλο κυκλο τρι σιλοξάνιο (D5)
Χημικός Τύπος	$C_6H_{18}O_3Si_3$	$C_8H_{24}O_4Si_3$	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$
Χημική Δομή			
Μοριακό Βάρος	222,46	296,64	370,80
Σημείο Πήξης (°C)	64,5	17,5	-38
Σημείο Βρασμού (°C)	134	175	210
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	39	69	93

Σε άλλη εργασία, που εξετάστηκε η θερμική καταπόνηση ελαίου σιλικόνης 50 cSt, όταν το έλαιο σιλικόνης θερμάνθηκε σε συνθήκες ερμητικής σφράγισης, δηλαδή σε κατάσταση χωρίς παροχή οξυγόνου, τα μόρια του ελαίου σιλικόνης, δηλαδή τα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια, διασπάστηκαν προς παραγωγή κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων όπως τα D3, D4, D5 κλπ. με σημαντικότερο εξ αυτών το D4. Όπως αναφέρεται σε αυτήν την εργασία, η αύξηση των πτητικών συστατικών στο έλαιο σιλικόνης μείωσε σημαντικά το σημείο ανάφλεξης του ελαίου. Το επιτρεπόμενο όριο της περιεκτικότητας πτητικών ουσιών σε μετασχηματιστές ηλεκτραμαξών που χρησιμοποιούν έλαια σιλικόνης ορίζεται κάτω από 1,5%. Επειδή το σημείο ανάφλεξης του ελαίου σιλικόνης που περιέχει πάνω από 2,5% πτητικές ουσίες είναι σχεδόν ίσο με εκείνο του ορυκτελαίου, προστίθεται ένα περιθώριο 1 % για λόγους ασφαλείας, δεδομένου ότι οι μετασχηματιστές ηλεκτραμαξών που χρησιμοποιούν έλαια σιλικόνης εφαρμόζονται ερμητικά και χωρίς στεγανοποίηση πίεσης με μεταλλικά ελάσματα (bellows) με σκοπό την αποφυγή απορρόφησης υγρασίας και αερίων από το έλαιο σιλικόνης.

---

41 T. Suzuki, S. Murakami, S. Kobayashi, K. Kiyotaki, M. Umeda: "Decomposition Products of Silicone Liquid Due to Electric Discharge", *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **EI-18**, No.2, (1983), pp. 152-157, doi:10.1109/tei.1983.298660

42 Hisashi Morooka, Akira Yamagishi, Hideyuki Miyahara, Hiroyuki Sampei, Investigation into Degradation Properties of Low-viscosity Silicone Liquid/Paper Insulation Systems for Diagnosis in Liquid-immersed Transformers, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **24**, No. 6; December 2017, pp. 3916 – 3921, doi:10.1109/TDEI.2017.006736

Όταν το έλαιο σιλικόνης θερμάνθηκε στους 200 °C περίπου σε περιβάλλον αέρα, τα μόρια του ελαίου σιλικόνης οξειδώθηκαν και παρήχθησαν διασταυρούμενοι δεσμοί μεταξύ των μορίων, έτσι ώστε να αυξάνεται το ιξώδες του ελαίου σιλικόνης. Αυτό έχει επιβλαβή επίδραση στην κυκλοφορία του ψυκτικού ελαίου.[43]
Σε μελέτη σχετικά με το σχηματισμό κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων βρέθηκε ότι στο αρχικό στάδιο της θερμικής καταπόνησης σε 240, 300 και 350 °C βρέθηκε ότι στο αρχικό στάδιο της θερμικής καταπόνησης παράγεται κυρίως D3. Όμως το D4 αυξήθηκε σταδιακά με το χρόνο γήρανσης και έγινε περισσότερο από το D3. Η τάση ήταν η ίδια ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας θερμικής καταπόνησης. Επίσης, παρατηρήθηκε συσχέτιση του σημείου ανάφλεξης του ελαίου με την απώλεια εξάτμισης λόγω της θερμικής καταπόνησης και προτάθηκε ότι ο χρόνος θερμικής καταπόνησης που απαιτείται για την επίτευξη απώλειας εξάτμισης 1,0% μπορεί να θεωρηθεί ως η θερμική διάρκεια ζωής του ελαίου σιλικόνης. Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η συνολική ποσότητα των κύριων κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων έχει γραμμική σχέση με την απώλεια εξάτμισης, ανεξάρτητα από τις θερμοκρασίες καταπόνησης κι έτσι, ο βαθμός υποβάθμισης του ελαίου σιλικόνης μπορεί να εκτιμηθεί με τη μέτρηση των ποσοτήτων των κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων αντί της απώλειας εξάτμισης. Επειδή η συνολική ποσότητα των κυριότερων διμεθυλοσιλοξανίων καταλαμβάνει περίπου 0,7% στην απώλεια εξάτμισης 1,0%, η θερμική διάρκεια ζωής του ελαίου σιλικόνης ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να φθάσει η συνολική ποσότητα των κυριότερων κυκλικών ενώσεων σιλοξανίων στο 0,7%, οπότε και θα πρέπει να επιθεωρείται ο μετασχηματιστής. Η ανάλυση των κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων με αέρια χρωματογραφία είναι πολύ πιο εύκολη και γρήγορη σε σύγκριση με τη μέτρηση της απώλειας εξάτμισης. Και η απαιτούμενη ποσότητα υγρού που λαμβάνεται σε δείγμα είναι μόνο μερικά μικρόλιτρα (μl). Η ανάλυση των διαλυμένων αερίων δεν είναι κατάλληλη για την περιοδική επιθεώρηση, διότι απαιτείται πολύς χρόνος για την εξαγωγή των αερίων από το υγρό και μεγάλη ποσότητα υγρού. Ωστόσο, η ανάλυση των αερίων παρέχει πληροφορίες για τη διερεύνηση της αιτίας της υποβάθμισης και μπορεί να αποτελέσει μέθοδο λεπτομερούς διάγνωσης.[44]

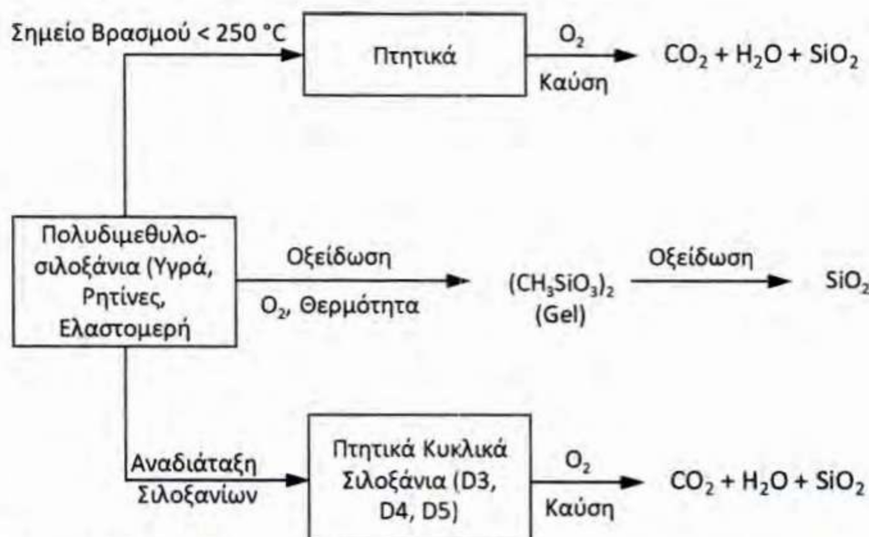
3.7.4. Καύση Πολυδιμεθυλοσιλοξανίων

Οι αναφορές στα μοντέλα καύσης των πολυδιμεθυλοσιλοξανίων αναφέρονται στις εργασίες της ομάδας του Lipowitz (Dow Corning), οι οποίες δεν κατέστη δυνατόν να βρεθούν, καθώς το περιοδικό έχει σταματήσει να εκδίδεται και δεν υπάρχουν αντίγραφα σε ηλεκτρονική μορφή. Υπάρχουν όμως αναφορές σε άλλους ερευνητές. Τα βασικά χαρακτηριστικά του μοντέλου καύσης απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3.
Τα ολιγομερή (κυκλικά είδη και γραμμικά αλυσίδας μικρού μήκους) με σημεία βρασμού κάτω από 250 °C εξατμίζονται και υφίστανται καύση. Τα είδη υψηλότερου μοριακού βάρους υφίστανται τόσο οξείδωση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διασύνδεση της μήτρας σιλικόνης, όσο και αποικοδόμηση μέσω αναδιάταξης σιλοξανίων, για να σχηματίσουν κυρίως κυκλικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία εξατμίζονται και παρέχουν καύσιμο για τη διαδικασία καύσης. Η τελευταία διαδικασία είναι η κυρίαρχη οδός για την ενδεχόμενη πλήρη καύση του πολυμερούς. Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτού του μοντέλου είναι εφαρμόσιμα και σε άλλα σιλοξάνια που μπορεί να περιέχουν υποκαταστάτες αρυλίου ή αλκυλίου εκτός από μεθύλιο.

---

43 S. Isobe, T. Morito, S. Miura, T. Uchiyama, F. Ohyama, M. Fukuoka, M., H. Tsukioka, E. Ohe, M. Yamaguchi: "Silicone oil filled transformers and its silicone oil characteristics", 1975 EIC 12th Electrical/Electronics Insulation Conference, Boston 11-14 November 1975, doi:10.1109/eic.1975.7458540

44 K. Urabe, T. Masuda, H. Yamaguchi: "Thermal degradation in silicone liquid/aramid paper insulation system", 1980 IEEE International Conference on Electrical Insulation, Boston 09-11 June 1980, doi:10.1109/icei.1980.7470859



Σχήμα 3.3. Μοντέλο καύσης πολυδιμεθυλοσιλοξανίων

Η θερμότητα καύσης και η θερμότητα που ακτινοβολείται από τη φλόγα προς το καιόμενο υλικό είναι σημαντικά χαμηλότερες για τα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια από εκείνες για τους υδρογονάνθρακες (ορυκτέλαια). Επιπλέον, η ενέργεια που απαιτείται για τον αποπολυμερισμό του και την εξάτμιση των πολυδιμεθυλοσιλοξανίων είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ό,τι για τα κοινά οργανικά πολυμερή. Αυτές οι παράμετροι υποδηλώνουν ότι τα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια καίγονται και διατηρούν την καύση δυσκολότερα από άλλα οργανικά υλικά. Ένα πρόσθετος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την καύση των σιλοξανίων είναι ο σχηματισμός και η επακόλουθη εναπόθεση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου στην επιφάνεια της καιόμενης σιλικόνης. Αυτή η εναπόθεση λειτουργεί ως μονωτικό (και σε αγωγή και σε ακτινοβολία) προς το εναπομείναν πολυμερές. Συνοπτικά, με βάση τις συγκριτικά χαμηλές θερμότητες καύσης τους, υψηλές θερμότητες εξάτμισης, τη χαμηλή μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία από τη φλόγα, και την εναπόθεση τέφρας (διοξείδιο πυριτίου), η συμπεριφορά καύσης των σιλοξανίων διαφέρει σημαντικά από εκείνη των συνήθων οργανικών υλικών.[45,46]

Έχει γίνει προσπάθεια συσχέτισης των σημείων ανάφλεξης και καύσης ελαίων σιλικόνης με την πτητικότητα και την τάση ατμών τους. Οι καμπύλες τάσης ατμών των μη καταπονημένων ελαίων συμφωνούσαν με τα σημεία καύσης τους, δηλαδή, υψηλότερη τάση ατμών αντιστοιχεί σε χαμηλότερο σημείο καύσης. Το ορυκτέλαιο είχε υψηλότερη καμπύλη τάσης ατμών και χαμηλότερο σημείο καύσης από τα έλαια σιλικόνης, ωστόσο η τάση ατμών κάθε ελαίου στο σημείο καύσης του ήταν περίπου 0,1 atm. Κατά τη θέρμανση, οι καμπύλες τάσης ατμών για τα έλαια σιλικόνης μετατοπίζονταν προς αυξημένες πιέσεις και γίνονταν σχεδόν πανομοιότυπες· οι τιμές του σημείου καύσης τους ήταν οι ίδιες. Η τάση ατμών στο σημείο καύσης παρέμενε περίπου σε 0,1 atm. Η καμπύλη τάσης ατμών του ορυκτελαίου παρέμενε ανεπηρέαστη και το σημείο καύσης του επηρεαζόταν ελάχιστα, όπως και η τάση ατμών στο σημείο καύσης. Συνεπώς, θα μπορούσε κανείς να συμπεράνει ότι η φύση των εύφλεκτων ατμών και για τα τρία ρευστά δεν επηρεάζεται από τη θέρμανση του ρευστού, παρόλο που τα ίδια τα ρευστά σιλικόνης έχουν επηρεαστεί. Μετά από ηλεκτρική καταπόνηση, τα έλαια σιλικόνης παρουσιάζουν πολύ μικρή αλλαγή στις καμπύλες της τάσης ατμών τους, ωστόσο τα σημεία καύσης τους μειώνονται αισθητά. Αυτό υποδηλώνει ότι δημιουργούνται πιο εύφλεκτοι ατμοί. Η τάση ατμών στο σημείο καύσης μειώνεται σε 0,05 atm για κάθε έλαιο

45 R.R Buch: "Rates of heat release and related fire parameters for silicones", *Fire Safety Journal*, **17**, (1991), pp. 1-12, doi:10.1016/0379-7112(91)90009-N

46 Fu-Yu Hshieh, C. J. Julien: "Experimental Study on the Radiative Ignition of Silicones", *Fire and Materials*, **22**, (1998), pp. 179-185, doi:10.1002/(SICI)1099-1018(199809/10)22:5<179::AID-FAM650>3.0.CO;2-U

σιλικόνης. Αντίθετα, το ορυκτέλαιο παρουσιάζει σημαντικά αυξημένη καμπύλη τάσης ατμών και μέτρια μείωση στο σημείο καύσης. Με το ηλεκτρικό τόξο που εμφανίστηκε, σχηματίστηκαν σημαντικές ποσότητες υδρογόνου και μικρού μοριακού βάρους υδρογονανθράκων. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει αυτό το αποτέλεσμα, δεδομένου ότι στη διαδικασία ανοικτού δοχείου, το υδρογόνο θα διαχέονταν γρήγορα από την περιοχή της πηγής ανάφλεξης, μειώνοντας την επίδραση του υδρογόνου στο σημείο καύσης. Επιπλέον, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του μορίου σε άνθρακα, απαιτείται υψηλότερο ποσοστό όγκου για να επιτευχθεί το κάτω όριο αναφλεξιμότητας. Η τάση ατμών στο σημείο καύσης αυξήθηκε επίσης σε περίπου 0,13 atm. Η πρόταση της ομάδας ήταν να ξεκινήσουν μελέτες πεδίου σε μετασχηματιστές εν χρήσει για τον προσδιορισμό της το μέγεθος του προβλήματος για τις συνθήκες χρήσης.[47]

3.8. Εργασίες Δοκιμών Καύσης Ελαίων Σιλικόνης

Στα μέσα της δεκαετίας του 1970 είχαν γίνει πειραματικές μελέτες σχετικά με την καύση ελαίων σιλικόνης, καθώς και άλλων συμβατικών ελαίων (κυρίως ορυκτέλαια) κι επιχειρήθηκε σύγκριση των ευρημάτων με αυτά που ήταν γνωστά για τα ορυκτέλαια. Επειδή το θέμα της καύσης των ελαίων σιλικόνης είναι κρίσιμο για τη διερεύνηση του δυστυχήματος, θα παρουσιαστούν κάποιες από αυτές τις εργασίες σε μεγαλύτερη έκταση, επειδή δίνουν πολύ χρήσιμα στοιχεία σχετικά με τη δυνατότητα καύσης των ελαίων σιλικόνης.

3.8.1. Δοκιμές Ανάφλεξης με Φρέσκο Έλαιο

Σε εργασία της ομάδας του Lipowitz της Dow Corning αναφέρεται ότι αν και τόσο τα έλαια σιλικόνης όσο και τα συνθετικά έλαια με βάση υδρογονάνθρακες παρέχουν καλή ηλεκτρική απόδοση, αναπτύσσουν εύφλεκτα αέρια υπό την επίδραση ηλεκτρικού τόξου και επομένως μπορεί να προκαλέσουν ανάφλεξη ή πύρινη σφαίρα σε καταστροφική βλάβη του μετασχηματιστή. Έχει αναφερθεί ότι ακόμη και πολυχλωριωμένα διφαινύλια πιο χαμηλής περιεκτικότητας σε χλώριο από τα συνήθη είχαν μετρήσιμα σημεία ανάφλεξης (αλλά όχι σημεία καύσης) και μπορούσαν να δημιουργήσουν συνθήκες πύρινης σφαίρας σε δοκιμές καταστροφικής αστοχίας. Τα σημαντικότερα αέρια που παράγονται λόγω της επίδρασης ηλεκτρικού τόξου των ελαίων σιλικόνης και των ορυκτελαίων είναι υδρογόνο, με μικρότερες ποσότητες ακετυλενίου, μεθανίου, αιθυλενίου και άλλων αέριων υδρογονανθράκων. Όλα τα ανωτέρω αέρια είναι εύφλεκτα και πιστεύεται ότι συμβάλουν στο σχηματισμό πύρινης σφαίρας που έχει παρατηρηθεί σε δοκιμές καταστροφικής αστοχίας ηλεκτρικού εξοπλισμού. Στην έρευνα αυτή, διερευνήθηκε το σενάριο καταστροφικής αστοχίας για τρεις τύπους ελαίων: συνθετικός υδρογονάνθρακας υψηλού μοριακού βάρους (HMW), έλαιο σιλικόνης (PDMS) και συνθετικό έλαιο (πολυ αλφα ολεφίνη – PAO). Τα ερωτήματα που τέθηκαν ως προς το χειρότερο σενάριο ήταν τα ακόλουθα:

1. Εάν συμβεί μια καταστροφική αστοχία μετασχηματιστή να ποιες θα είναι οι συνέπειες της χειρότερης περίπτωσης;
2. Υποθέτοντας ότι παράγεται μια πύρινη σφαίρα κατά την καταστροφική αστοχία, ποιες θα είναι οι πιθανές βλάβες εξαιτίας της; Εξετάστηκαν το μέγεθος, η διάρκεια, η ενέργεια ακτινοβολίας, η ποσότητα και την επικινδυνότητα του καπνού και των τοξικών αερίων.
3. Υποθέτοντας ότι το περίβλημα του μετασχηματιστή σπάει και χύνεται υγρό, ποιες θα είναι οι συνέπειες της χειρότερης περίπτωσης μιας προκύπτουσας λίμνης φωτιάς; Εξετάστηκε ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας, τόσο συναγωγής όσο και ακτινοβολίας, και την ποσότητα και η επικινδυνότητα του καπνού και των τοξικών αερίων.

Οι δοκιμές καταστροφικής αστοχίας, με επαρκείς ενέργειες για την παραγωγή πύρινων σφαιρών, είναι δαπανηρές στη διεξαγωγή και δύσκολες στη μελέτη και την ερμηνεία. Η ποσότητα και η σύνθεση των αερίων λόγω επιβολής ηλεκτρικού τόξου και η ενέργεια του

[47] R.G. Gann, M.J. Manka: "Ignitability of decomposed transformer fluids", *Fire Technology*, **18**, (1982), pp. 251–258, doi:10.1007/BF02473137

παραγόμενου κρουστικού κύματος εξαρτώνται από τις ιδιότητες του ελαίου και από την ενέργεια του τόξου (μήκος τόξου, τάση, ρεύμα, διάρκεια και άλλοι παράγοντες). Η ποσότητα και η κατανομή μεγέθους των σταγονιδίων εύφλεκτου υγρού εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ενέργειας και της διάρκειας του κρουστικού κύματος καθώς και από τις φυσικές ιδιότητες (ιξώδες, επιφανειακή τάση, κλπ.) του υγρού. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τη φύση της πύρινης σφαίρας. Εάν εκδηλωθεί πυρκαγιά λίμνης, οι μέθοδοι μελέτης και εκτίμησης της σχετικής επικινδυνότητας είναι καλύτερα κατανοητές.

Κίνδυνος πυρκαγιάς

Οι πιο αξιόπιστες δοκιμές πυρκαγιάς είναι εκείνες που αξιολογούν ένα σύστημα υπό συνθήκες που προσομοιάζουν στενά την πραγματική χρήση με ρεαλιστικούς, αλλά σοβαρούς τρόπους αστοχίας. Οι ακόλουθες δοκιμές κινδύνου πυρκαγιάς θεωρούνται εφαρμοστέες στα έλαια μετασχηματιστών:

1. Αέρια λόγω τόξου
2. Ευκολία ανάφλεξης
3. Ανάπτυξη πυρκαγιάς/διάδοση φλόγας
4. Απελευθέρωση θερμότητας
5. Καπνός
6. Αέρια πυρκαγιάς
7. Εξάντληση οξυγόνου
8. Κατάσβεση

1. Αέρια τόξου. Τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνητών δεν συμφωνούν ως προς την ακριβή σύνθεση των αερίων λόγω τόξου εξαιτίας διαφορετικών πειραματικών συνθηκών που χρησιμοποιήθηκαν: σύνθεση των αερίων πάνω από το ρευστό, γεωμετρία ηλεκτροδίων, μήκος τόξου, ρεύμα και τάση.
2. Ευκολία ανάφλεξης. Οι ιδιότητες ανάφλεξης με φλόγα μπορούν να μετρηθούν με δοκιμές μικρής κλίμακας όπως το σημείο ανάφλεξης και το σημείο καύσης. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες αυτανάφλεξης μειώνονται καθώς αυξάνεται ο όγκος των αερίων.
3. Ανάπτυξη της καύσης/διάδοση της φλόγας. Οι ιδιότητες αυτές είναι δύσκολο να μετρηθούν για έλαια χαμηλής πτητικότητας με υψηλό σημείο ανάφλεξης και καύσης. Η διάδοση της φλόγας, φυσικά, θα είναι ταχεία εάν ένα έλαιο προθερμανθεί στο σημείο καύσης του ή κοντά σε αυτό. Κανένα από αυτά τα έλαια, που διατηρούνται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή κανονικές θερμοκρασίες λειτουργίας (έως 105 °C), δεν θα αναφλεγεί εάν εμφανιστεί μια έντονη φλόγα πάνω σε ένα τμήμα της επιφάνειας του ρευστού, επειδή τα ρεύματα συναγωγής θα διαλύσουν γρήγορα τη θερμότητα σε όλο το ρευστό. Η ανάπτυξη της πυρκαγιάς και η εξάπλωση της φλόγας μετρήθηκαν ποιοτικά σε δοκιμές καύσης λίμνης μεγάλης κλίμακας και μπορούν να θεωρηθούν ως ο χρόνος που απαιτείται, μετά την ανάφλεξη του ρευστού, για να αναπτυχθεί πλήρως μια πυρκαγιά από την άποψη του ύψους της φλόγας, του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και του ρυθμού καύσης μάζας του ελαίου.
4. Έκλυση θερμότητας. Οι πυρκαγιές εκλύουν την ενέργεια καύσης τους σε τρεις τρόπους:
   α. Συναγωγή: Η ενέργεια των θερμών αερίων που παράγονται σε μια πυρκαγιά, τα οποία τείνουν να ανεβαίνουν και μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στην οροφή, και άλλες υπερκείμενες κατασκευές· συχνά ο κύριος τρόπος απελευθέρωσης ενέργειας.
   β. Ακτινοβολία: Εκπομπή ακτινοβολούμενης ενέργειας, κυρίως στο υπέρυθρο, από τη θερμή φλόγα, η οποία τείνει να απελευθερώνεται περισσότερο ή λιγότερο ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις. Η απελευθέρωση ακτινοβολούμενης ενέργειας από μια μεγάλη πυρκαγιά μπορεί να είναι σημαντική, προκαλώντας ανάφλεξη παρακείμενων κατασκευών και εμποδίζοντας την κοντινή προσέγγιση των πυροσβεστών.

γ. Αγωγή: Η ροή ενέργειας από το καυτό, φλεγόμενο υλικό προς το δοχείο, έδαφος ή το δάπεδο· συνήθως μια μικρή διαδρομή της απελευθέρωση ενέργειας από μεγάλες πυρκαγιές.

Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας (*RHR*) είναι πιο σημαντικός για τον κίνδυνο πυρκαγιάς, ή το ενδεχόμενο βλάβης, παρά η συνολική εκλυόμενη θερμότητα. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό σε ένα απλό παράδειγμα. Ένα γαλόνι βενζίνης (3,7 λίτρα) ή 2,7 κιλά λιθάνθρακα θα απελευθερώσουν 36.800 kJ κατά τη συνολική καύση. Ωστόσο, η βενζίνη θεωρείται πιο επικίνδυνη επειδή θα απελευθερώσει την ενέργειά της πολύ πιο γρήγορα.

Μια μεγάλη, φλεγόμενη λίμνη μονωτικού ελαίου θεωρείται ότι είναι το αποτέλεσμα του χειρότερου σεναρίου για μια καταστροφική αστοχία μετασχηματιστή. Ως εκ τούτου, μεγάλη προσπάθεια έχει αφιερωθεί στη μέτρηση του ρυθμού έκλυσης θερμότητας, που θεωρείται ένα σημαντικό χαρακτηριστικό κινδύνου πυρκαγιάς των μεγάλων, φλεγόμενων λιμνών υγρών.

Η μέγιστη ποσότητα θερμότητας που μπορεί να εκλυθεί κατά την πλήρη καύση ενός υλικού δίνεται από την τυπική θερμότητα καύσης του. Η μέγιστη θεωρητική έκλυση θερμότητας (*Q*, σε kJ) σε μια πυρκαγιά είναι το γινόμενο της θερμότητας καύσης (ΔH_c^0 σε kJ/g) και της καιόμενης μάζας (*m*, σε γραμμάρια).

$$Q = m \cdot \Delta H_c^0$$

Ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας (σε kW) καθορίζεται από τον ρυθμό καύσης της μάζας ($\dot{m}$, σε g/s) και τη ΔH_c^0 .

$$RHR_{max} = \dot{m} \cdot \Delta H_c^0$$

Οι λίμνες φωτιάς διαμέτρου 4 ft (1,2 m) και μεγαλύτερες έχουν λάβει πρωταρχική προσοχή για δύο λόγους:

α. Οι μεγάλες πυρκαγιές, φυσικά, παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο κίνδυνο.

β. Μια λίμνη υδρογονανθράκων διαμέτρου περίπου 4 ft είναι η μικρότερη που μοντελοποιεί κατά πολύ τον ρυθμό καύσης σε σταθερή κατάσταση ανά μονάδα επιφάνειας ($g/m^2 \cdot s$) και το ρυθμό έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα επιφάνειας (kW/m^2) των μεγάλων πυρκαγιών.

Μια σημαντική δυσκολία στη μοντελοποίηση των πυρκαγιών υγρών είναι ότι οι μικρές, εύκολα μελετώμενες πυρκαγιές λιμνών τείνουν να ελέγχονται από διάχυση. Η καύση λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες στρωτής ροής με χαμηλό ρυθμό καύσης που ελέγχεται από τη διάχυση του αέρα και του καυσίμου στην αέρια φάση. Η απώλεια θερμότητας από την επιφάνεια της λεκάνης και από την ακτινοβολία της φλόγας που δεν επιστρέφει στο καύσιμο είναι σημαντική.

Οι μεγάλες πυρκαγιές ελέγχονται από την ακτινοβολία. Η ροή αερίου (και η ίδια η φλόγα) είναι ιδιαίτερα τυρβώδης. Η τύρβη είναι ένα σημαντικό μέσο ανάμιξης καυσίμου-αέρα. Οι απώλειες θερμότητας από το δοχείο και από την ακτινοβολία είναι μικρές. Ο ρυθμός καύσης ανά μονάδα επιφάνειας είναι υψηλός και είναι σχεδόν ανεξάρτητος από το μέγεθος της δεξαμενής. Οι πολύ μεγάλες δεξαμενές παρουσιάζουν μικρή μείωση του ρυθμού καύσης λόγω της μειωμένης πρόσβασης του αέρα.

Έγινε προσπάθεια να μοντελοποιηθούν πυρκαγιές σε μεγάλες δεξαμενές μετρώντας το ρυθμό έκλυσης θερμότητας καιόμενων δεξαμενών 4 in (10 cm) ως συνάρτηση της ροής θερμότητας ακτινοβολίας από θερμικές λυχνίες. Το PAO και το HMW συμπεριφέρθηκαν όπως οι τυπικοί υδρογονάνθρακες, παρουσιάζοντας απότομη αύξηση του ρυθμού έκλυσης θερμότητας με την αύξηση της ενέργειας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του ρευστού. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας του ελαίου σιλικόνης παρουσίασε μικρή εξάρτηση από τη ροή θερμότητας προς την επιφάνεια, επειδή κατά την καύση σχηματίζεται γρήγορα στην επιφάνεια μια μονωτική, ανακλαστική τέφρα από οξείδιο πυριτίου.

Στο Southwest Research Institute έγιναν προσπάθειες μοντελοποίησης μεγάλων δεξαμενών με την εκτέλεση διαδοχικά μεγαλύτερων καύσεων σε θερμιδόμετρα και me μέτρηση του ρυθμού έκλυσης θερμότητας. Οι μικρές δεξαμενές (3 και 6 in – 7,5 και 15 cm) μονώθηκαν για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια θερμότητας. Ένα κυλινδρικό κάλυμμα που αντανακλά τη θερμότητα χρησιμοποιήθηκε μέχρι τη διάμετρο των 48 in (1,2 m) για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια θερμότητας ακτινοβολίας. Τα έλαια θερμαίνονταν αρχικά στους 110 °C και η ανάφλεξη γινόταν με δίκτυο καυστήρων προπανίου. Οι καυστήρες σβήστηκαν μετά την ανάφλεξη του ελαίου. Οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας (σε kW/m^2) για τους υδρογονάνθρακες (HMW και PAO) παρουσίασαν σημαντική διασπορά και ανοδική τάση με την αύξηση της διαμέτρου της δεξαμενής. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας για το έλαιο σιλικόνης παρουσίασε πτωτική τάση με την αύξηση της διαμέτρου της δεξαμενής. Αυτή η πτωτική τάση μπορεί να οφειλόταν στο γεγονός ότι το ύψος της φλόγας για το PDMS δεν αυξάνεται αναλογικά με τη διάμετρο της δεξαμενής, όπως συμβαίνει για τους υδρογονάνθρακες, δεδομένου ότι ο ρυθμός καύσης ελέγχεται από διάχυση στη συμπυκνωμένη φάση από το στρώμα πυριτικής τέφρας. Αυτό αντιπροσωπεύει έναν πρόσθετο παράγοντα ασφάλειας για τα έλαια σιλικόνης. Σημειώνεται ότι οι πολύ χαμηλότεροι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τα έλαια σιλικόνης αντιπροσωπεύουν τιμές αιχμής, ενώ οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τους υδρογονάνθρακες είναι τιμές διαρκείας. Οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τους υδρογονάνθρακες φθάνουν χαρακτηριστικά σε μια σταθερή τιμή, η οποία διατηρείται μέχρι την κατανάλωση του καυσίμου. Αντίθετα, οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τα έλαια σιλικόνης παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μια συνεχή μείωση, με την πάροδο του χρόνου, με τελικό αποτέλεσμα την αυτόσβεση. Αυτό φαίνεται στις καμπύλες ρυθμού έκλυσης θερμότητας τυπικών καύσεων και στις καμπύλες απώλειας βάρους. Η απώλεια βάρους για το έλαιο σιλικόνης είναι μικρότερη από το βάρος που πραγματικά καίγεται, επειδή η επιφανειακή πυριτική τέφρα είναι προϊόν καύσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές μεθόδους μέτρησης του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και τις πειραματικές διαφορές στις μεθόδους ανάφλεξης, την ενέργεια ανάφλεξης, τον όγκο του ελαίου, τη διαμόρφωση της δεξαμενής και την αρχική θερμοκρασία, τα δεδομένα που ελήφθησαν στην από διαφορετικά εργαστήρια για δεξαμενές διαμέτρου 2 έως 4 ft (30 έως 120 cm) ήταν αξιοσημείωτα συνεπή.

Ο συνολικός ρυθμός έκλυσης θερμότητας για τους υδρογονάνθρακες (HMW και PAO) είναι περίπου 11 φορές υψηλότερος από ό,τι για το έλαιο σιλικόνης. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι μετρήσεις θερμοκρασίας πάνω από τις λίμνες φωτιάς ήταν πολύ χαμηλότερες για τα έλαια σιλικόνης. Ο πολύ χαμηλότερος ρυθμός έκλυσης ενέργειας ακτινοβολίας για το έλαιο σιλικόνης (8 έως 13 φορές χαμηλότερος) εξηγεί τη δυνατότητα στενής προσέγγισης του καιόμενου ελαίου σιλικόνης διαμέτρου 4 ft (1,2 m), ενώ οι καιόμενοι υδρογονάνθρακες δεν μπορούσαν να προσεγγιστούν από απόσταση μεγαλύτερη των 15 ft (4,5 m) περίπου.

Οι φλόγες ελαίων σιλικόνης σε δεξαμενές διαμέτρου 4 έως 10 ft (1,2 m έως 3 m) συνήθως περιορίζονται σε ύψος 1 έως 2 ft (30 έως 60 cm) μέσα σε λίγα λεπτά από την ανάφλεξη, μόλις σχηματιστεί το στρώμα τέφρας οξειδίου του πυριτίου. Οι καύσεις HMW και PAD διαμέτρου 4 ft (1,2 m) δίνουν τυπικό ύψος φλόγας 8 έως 10 ft (2,4 έως 3 m). Οι πλήρως ανεπτυγμένες πυρκαγιές μαζούτ εμφανίζουν συνήθως αναλογία ύψους φλόγας προς διάμετρο λίμνης περίπου 2,5:1.

5. Καπνός και καυσαέρια. Ο καπνός περιλαμβάνει τόσο σωματίδια όσο και υγρά αερολύματα. Τα καυσαέρια περιλαμβάνουν προϊόντα καύσης και πυρόλυσης. Καπνός και αέρια που παράγονται κατά την καύση συμβάλλουν στην επικινδυνότητα με 3 τρόπους:
   α. Ο καπνός και τα καυσαέρια μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξικά ή/και αρκετά θερμά ώστε να προκαλέσουν βλάβη στο αναπνευστικό σύστημα.

β. Μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμό των ματιών και/ή συσκότιση του φωτός, γεγονός που μειώνει σημαντικά την πιθανότητα διαφυγής από τα περιβλήματα.
3. Ο καπνός και τα καυσαέρια μπορεί να διαβρώσουν και να προκαλέσουν ζημιά στον εξοπλισμό.

Η πλήρης καύση των υδρογονανθράκων παράγει διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Η πλήρης καύση των ελαίων σιλικόνης παράγει διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και στερεό οξείδιο του πυριτίου. Η πλήρης καύση δεν συμβαίνει σε μεγάλες πυρκαγιές λίμνης, καθώς η ανάμιξη του αέρα και του καυσίμου είναι αναποτελεσματική και οι τυρβώδεις φλόγες συχνά παρουσιάζουν μεγάλη έλλειψη οξυγόνου. Σε τέτοιες πυρκαγιές υδρογονανθράκων παράγονται μονοξείδιο του άνθρακα, καπνός (αερολύματα άνθρακα και υγρών), υδρογόνο, αέριοι υδρογονάνθρακες και μερικώς οξειδωμένα προϊόντα καθώς και διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η παραγωγή αυτών των προϊόντων ατελούς καύσης θα αυξηθεί για πυρκαγιές που παρουσιάζουν μεγαλύτερη έλλειψη οξυγόνου (π.χ. πολύ μεγάλες πυρκαγιές και πυρκαγιές σε περιβλήματα που περιορίζουν την πρόσβαση του αέρα).

Οι χαμηλότεροι ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου και παραγωγής καπνού και καυσαερίων του ελαίου σιλικόνης είναι συνέπεια του πολύ χαμηλότερου ρυθμού καύσης του. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα για το έλαιο σιλικόνης είναι ρυθμοί αιχμής, ενώ τα δεδομένα για τους υδρογονάνθρακες είναι ρυθμοί σταθερής κατάστασης.

6. Εξάντληση οξυγόνου. Η συγκέντρωση οξυγόνου μπορεί να μειωθεί σε απειλητικές για τη ζωή τιμές για μεγάλες πυρκαγιές σε κλειστούς χώρους με περιορισμένη πρόσβαση στον αέρα. Συγκέντρωση οξυγόνου 10% θεωρείται η ελάχιστη απαιτούμενη για την επιβίωση. Σε μεγάλες πυρκαγιές έχουν βρεθεί τιμές κάτω του 10%.

   Ο πολύ μικρότερος ρυθμός καύσης των ελαίων σιλικόνης σε σύγκριση με τους υδρογονάνθρακες οδηγεί σε μικρότερο ρυθμό εξάντλησης του οξυγόνου. Ωστόσο, δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τα επίπεδα οξυγόνου που επιτυγχάνονται σε τέτοιες μεγάλες πυρκαγιές λίμνης.
7. Κατάσβεση. Αυτού του τύπου πυρκαγιές ελαίων σιλικόνης και υδρογονανθράκων σβήνονται εύκολα με ψεκασμούς νερού, διοξείδιο του άνθρακα ή πυροσβεστήρες ξηρής σκόνης. Δοκιμές με χρήση συστημάτων καταιονισμού νερού (sprinklers) έδειξαν ότι ρυθμοί παροχής νερού 0,3 gal/min·ft^2 (12,2 l/min·m^2) σβήνουν τέτοιες πλήρως ανεπτυγμένες πυρκαγιές σε δεξαμενή 4 ft (1,2 m) μέσα σε 15 δευτερόλεπτα.[48]

Μία κρίσιμη λεπτομέρεια της προαναφερθείσας μελέτης είναι ότι πραγματοποιήθηκε σε φρέσκα, αχρησιμοποίητα έλαια που δεν είχαν υποστεί καταπόνηση υπό συνθήκες τόξου, επομένως δεν είχαν αναπτύξει πτητικά προϊόντα.

3.8.2. Εργαστηριακές Δοκιμές Ελέγχου Ανάφλεξης με Επιβολή Τόξου

Σε εργασία που αφορούσε τη δυνατότητα καύσης ορυκτελαίου και ελαίου σιλικόνης σε μετασχηματιστή υπό συνθήκες εφαρμογής ηλεκτρικού τόξου, δίνονται στοιχεία τόσο για τη σύσταση των παραγόμενων αερίων, την ποσότητα των παραγόμενων αερίων αλλά και τη δυνατότητα καύσης των ελαίων. Τα στοιχεία αυτά δίνονται στη συνέχεια. Όπως αναφέρεται, η ανάλυση των διαλυμένων αερίων στο έλαιο του μετασχηματιστή χρησιμοποιείται συχνά για τον έλεγχο της κατάστασης της μόνωσης (που θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει σε βλάβη σε έναν μετασχηματιστή). Τα αποτελέσματα της δοκιμής της εργασίας έδειξαν ότι παρόμοιες μέθοδοι δοκιμής θα μπορούσαν να εφαρμοστούν για τον έλεγχο της κατάστασης του ελαίου σιλικόνης ως υγρό πλήρωσης του μετασχηματιστή σε λειτουργία.

Οι όγκοι αερίων που προέκυψαν για το έλαιο σιλικόνης και το ορυκτέλαιο υπό διαφορετικά ρεύματα τόξου και συνθήκες ηλεκτροδίου συνοψίζονται στους Πίνακες 3.4 και 3.5. Οι

[48] J. Lipowitz, J.E. Jones, M. Kanakia: "Fire safety properties of some transformer dielectric liquids", 1979 EIC 14th Electrical/Electronics Insulation Conference, Chicago 08-11 October 1979, pp. 214-219, doi:10.1109/eic.1979.7461124

υπολογισμένες εκτιμήσεις στους πίνακες βασίζονται στις θεωρητικές ενέργειες δεσμών των μορίων των ελαίων. Εκτός από τις ειδικές συνθήκες ρεύματος τόξου χαμηλής έντασης στα έλαια σιλικόνης, οι όγκοι αερίου που αναπτύσσονται στα δύο έλαια είναι σχεδόν οι ίδιοι και αυξάνονται δραστικά σε υψηλότερα επίπεδα έντασης ρεύματος. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δοκιμές στις χαλύβδινες δεξαμενές σε ρεύματα υψηλότερης έντασης διεξήχθησαν με έλαιο κορεσμένο με αέρα και μέρος του μετρούμενου όγκου αερίων προκλήθηκε από αυτόν τον αέρα που απελευθερώθηκε στο χώρο της δεξαμενής κατά τη διάρκεια των δοκιμών τόξου. Οι υπολογισμοί με βάση τη μέτρηση της εξέλιξης του αζώτου και του οξυγόνου έδειξαν ότι ο πραγματικός ρυθμός εξέλιξης αερίων τόξου είναι περίπου 50 ml/kW·s τόσο στις ενδιάμεσες όσο και στα υψηλές εντάσεις ρεύματος. Όπως αναφέρθηκε από τους ερευνητές, οι σχετικά μεγάλες διαφορές μεταξύ των θεωρητικά υπολογιζόμενων και των πραγματικά μετρούμενων όγκων αερίου για το έλαιο σιλικόνης στους πίνακες απαιτούν περαιτέρω μελέτες και έρευνα.

Πίνακας 3.4. Τυπικά παραδείγματα ανάλυσης συστατικών αερίου που παράγεται υπό συνθήκες τόξου

Ελαιο	Έλαιο Σιλικόνης			Ορυκτέλαιο		
Ρεύμα	810 mA	715 mA	26,2 A	345 mA	1,050 mA	15,9 A
Ηλεκτρόδιο	Περιστρεφό-μενο 24 rpm	Περιστρεφό-μενο 120 rpm	Σταθερό	Περιστρεφό-μενο 24 rpm	Περιστρεφό-μενο 120 rpm	Σταθερό
Συστατικό (%)						
H_2	74,6	75,6	77,10	65,0	68,28	73,44
CO	19,0	17,2	14,00	-	-	-
CH_4	1,7	1,2	4,02	1,2	2 ,02	3,45
C_2H_2	4,3	5,7	3,76	32,8	26,59	20,74
C_2H_4	0,4	0,3	1,13	0,8	1,40	2,12
C_2H_6	ίχνη	Ίχνη	-	ίχνη	ίχνη	0,03
C_3H_6	ίχνη	-	-	0,2	0,17	0,21
C_3H_8	-	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
Παραγόμενος Όγκος Αερίου (ml/kW·s)						
Μετρημένος	22	35	43	45	45	48
Υπολογισμένος	88	89	82	65	57	47

Πίνακας 3.5. Όγκοι παραγόμενου αερίου υπό συνθήκες τόξου σε έλαια

	Έλαιο Σιλικόνης		Ορυκτέλαιο	
	Μετρημένος	Υπολογισμένος	Μετρημένος	Υπολογισμένος
	ml/kW·s		ml/kW·s	
Ασθενές Ρεύμα	35 – 40	85 – 95	42 – 46	55 – 75
Μέσο Ρεύμα	40 – 45	75 – 85	45 – 55	45 – 50
Ισχυρό Ρεύμα	100	–	100	–

Αναφλεξιμότητα του ελαίου σιλικόνης και του ορυκτελαίου σε συνθήκες τόξου

Είναι γνωστό ότι τα έλαια σιλικόνης έχουν πολύ υψηλό σημείο ανάφλεξης και καύσης και χαμηλή θερμότητα καύσης (θερμογόνο δύναμη). Αυτά τα χαρακτηριστικά του υλικού υποδηλώνουν χαμηλό κίνδυνο ανάφλεξης για τα έλαια σιλικόνης, αλλά δεν παρέχουν τις πλήρεις πληροφορίες που απαιτούνται για την αξιολόγηση του κινδύνου πυρκαγιάς ενός μετασχηματιστή γεμάτου με έλαιο.

Οι δοκιμές αυτές για τη μελέτη της ανάφλεξης και της ανάπτυξης πυρκαγιάς ότι η μεγάλη διαφορά μεταξύ των σημείων ανάφλεξης και καύσης για το έλαιο σιλικόνης έχει σημαντική

επίδραση στην ανάφλεξη και την ανάπτυξη πυρκαγιάς του χύδην υγρού σε μια δεξαμενή. Στο ορυκτέλαιο, η ταχεία εξάτμιση του ελαίου προκαλεί ένα σημείο καύσης που είναι μόνο λίγους βαθμούς υψηλότερο από το σημείο ανάφλεξης. Αυτό σημαίνει ότι η πυρκαγιά θα εξαπλωθεί πολύ γρήγορα σε μια επιφάνεια ορυκτελαίου. Από την άλλη πλευρά, το έλαιο σιλικόνης δεν βράζει. Στις θερμοκρασίες του σημείου ανάφλεξης ενός ελαίου σιλικόνης, σχηματίζονται μόνο μικρές ποσότητες εύφλεκτων αέριων προϊόντων αποσύνθεσης, αλλά ο ρυθμός αποσύνθεσης σε αυτή τη θερμοκρασία είναι πολύ αργός για να υποστηρίξει την καύση. Η θερμοκρασία πρέπει να αυξηθεί κατά άλλους 50 έως 70 °C για να φτάσει στο σημείο καύσης. Αυτό σημαίνει ότι το έλαιο σιλικόνης πρέπει να θερμανθεί σε θερμοκρασία περίπου 200 °C υψηλότερη από το σημείο ανάφλεξης ενός ορυκτελαίου πριν καεί. Αφού ξεκινήσει η καύση, παρατηρούνται και άλλες διαφορές στη συμπεριφορά των υγρών στη φωτιά. Το ορυκτέλαιο καίγεται με θόρυβο και έντονη ανάπτυξη καπνού. Αντίθετα, το έλαιο σιλικόνης καίγεται ήσυχα και παράγει μόνο μέτρια ποσότητα λευκού άοσμου καπνού. Λίγα μόνο λεπτά μετά την έναρξη της καύσης του ελαίου σιλικόνης, σχηματίζεται μια λευκή κρούστα από οξείδιο πυριτίου και ζελατινοποιημένο υγρό στην επιφάνεια του υγρού που καίγεται. Αυτή η "κουβέρτα" οξειδίου πυριτίου σβήνει ή καταπνίγει σταδιακά τη φωτιά όταν αποκτήσει επαρκές πάχος.

Ο πραγματικός κίνδυνος πυρκαγιάς του ελαίου σιλικόνης σε μια δεξαμενή μετασχηματιστή που έσπασε από έκρηξη εσωτερικού τόξου αξιολογήθηκε σε μια ανοικτή δεξαμενή. Υπό την έκρηξη τόξου, αναπτύχθηκαν εύφλεκτα αέρια στα ηλεκτρόδια μέσα στο υγρό και τα αναφλεγόμενα αέρια κινήθηκαν γρήγορα προς την επιφάνεια όπου κάηκαν βίαια παρουσία οξυγόνου. Όταν το τόξο συνεχίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα, το επιφανειακό υγρό θερμάνθηκε στο σημείο καύσης και το υγρό έπιασε φωτιά. Η διαδικασία δοκιμής που χρησιμοποιήθηκε ήταν η διατήρηση ενός τόξου στο υγρό υπό σταθερή τάση και ρεύμα μέχρι να δημιουργηθεί πυρκαγιά. Ο χρόνος ανάπτυξης πυρκαγιάς καταγράφηκε και χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση του κινδύνου πυρκαγιάς του ελαίου σιλικόνης και του ορυκτελαίου. Τα ρεύματα τόξου κυμαίνονταν από 10 A έως 20 kA (20.000 A).

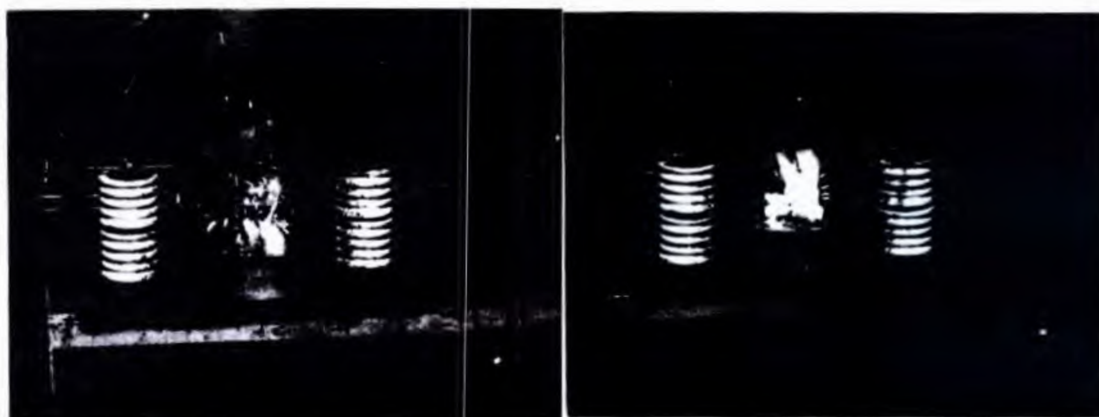
Δοκιμές ανάφλεξης σε ρεύματα τόξου μέσης έντασης

Χρησιμοποιήθηκε διάταξη με μικρή χαλύβδινη δεξαμενή διαμέτρου 180 mm και ύψος 65 mm που περιείχε 1.350 ml ελαίου. Το επάνω μέρος της δεξαμενής ήταν ανοικτό και τα ηλεκτρόδια τόξου ήταν τοποθετημένα σε τρία διαφορετικά επίπεδα κάτω από την επιφάνεια του υγρού, 10, 20 και 30 mm. Στα ηλεκτρόδια εφαρμόστηκε τάση 6,9 kV και ένταση 6,1 και 13 A. Τα έλαια διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 30 °C.

Πίνακας 3.6. Αποτελέσματα δοκιμών αναφλεξιμότητας

Α/Α	Έλαιο	Ρεύμα (A)	Απόσταση τόξου από την επιφάνεια του υγρού (mm)	Διάρκεια Εφαρμογής (min)	Τελική θερμοκρασία ελαίου (°C)	Αποτέλεσμα
1	Ορυκτέλαιο	6,1	10	4	140	Καύση
2	Ορυκτέλαιο	6,1	20	7	150	Καύση
3	Ορυκτέλαιο	6,1	30	12	120	Το τόξο δεν έφτασε στην επιφάνεια του υγρού. Δεν υπήρξε καύση.
4	Σιλικόνης	6,1	10	25	160	Καύση
5	Σιλικόνης	6,1	20	27	212	Βραχυκύκλωμα στο διάκενο. Δεν υπήρξε καύση.
6	Ορυκτέλαιο	13	10	-	-	Το τόξο διατηρήθηκε στον αέρα.
7	Ορυκτέλαιο	13	20	3	140	Καύση
8	Ορυκτέλαιο	13	30	2,75	140	Καύση
9	Σιλικόνης	13	20	13	230	Καύση
10	Σιλικόνης	13	10	8,5	243	Καύση

Τα αποτελέσματα των δοκιμών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.6. Ο πίνακας δείχνει ότι ο χρόνος ανάφλεξης ενός ελαίου είναι περίπου 3 έως 6 φορές μεγαλύτερος για το έλαιο σιλικόνης από ό,τι για το ορυκτέλαιο. Καθ' όλη τη διάρκεια αυτών των δοκιμών, πραγματοποιούνταν φωτογράφηση και κινηματογράφηση για την παρατήρηση του τόξου και τη συμπεριφορά καύσης. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται φωτογραφίες των δειγμάτων δοκιμής που καίγονται. Οι εικόνες καταδεικνύουν σαφώς τη μεγάλη διαφορά στη συμπεριφορά καύσης του ελαίου σιλικόνης και του ορυκτελαίου.



(α) Έλαιο σιλικόνης (β) Ορυκτέλαιο

Σχήμα 3.4. Αναφλεξιμότητα σε συνθήκες τόξου σε μεσαίο επίπεδο ρεύματος

Δοκιμές ανάφλεξης σε ρεύματα τόξου υψηλής έντασης

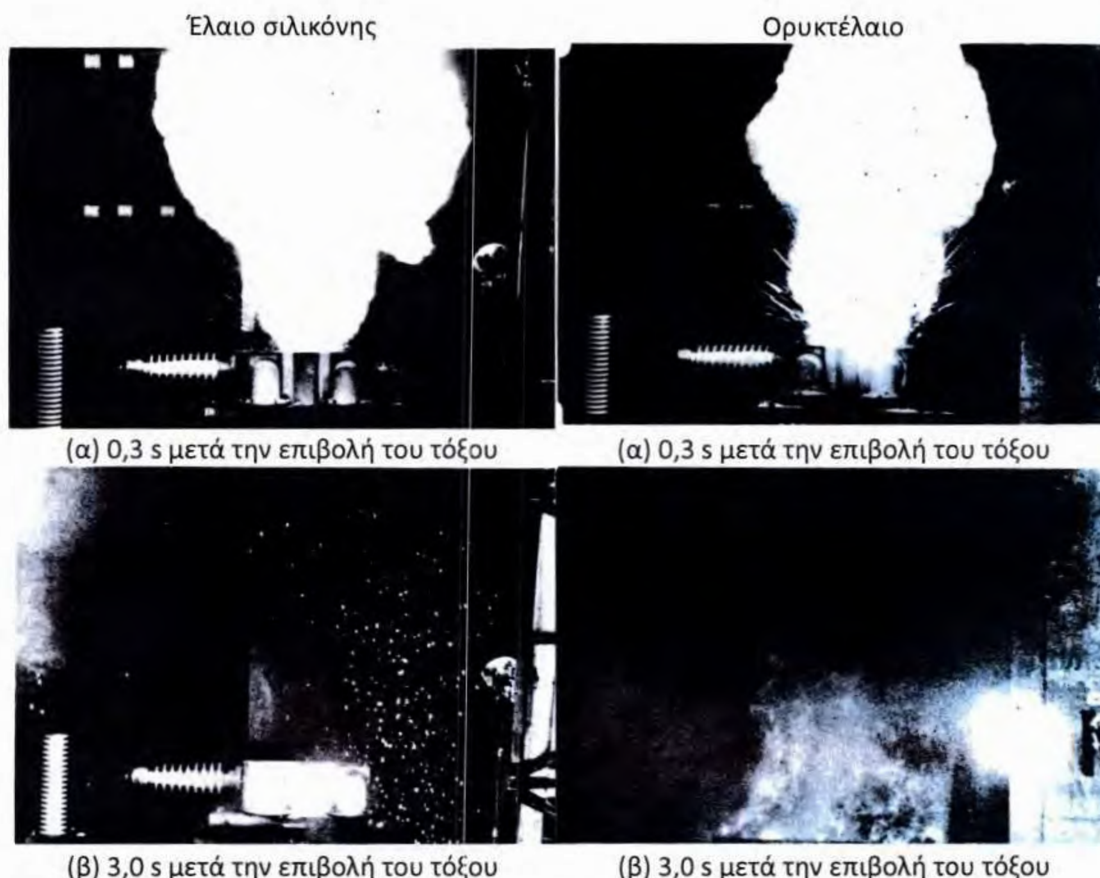
Χρησιμοποιήθηκε δεξαμενή δοκιμής διαμέτρου 1.000 mm και ύψους 500 mm, όπου το κάλυμμα της δεξαμενής αφαιρέθηκε και το έλαιο εκτέθηκε στον αέρα. Τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν στο έλαιο σε βάθος 50 mm κάτω από την επιφάνεια και το διάκενο των ηλεκτροδίων είχε πλάτος 50 mm. Αρχικά, το έλαιο σιλικόνης θερμάνθηκε στους 170 °C και το ορυκτέλαιο στους 120 °C πριν από την έναρξη των δοκιμών τόξου. Η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 26 kV και η ένταση ήταν 10 και 20 kA. Η διάρκεια του τόξου ήταν δέκα κύκλοι 60 Hz, (167 ms). Οι συνθήκες τόξου υψηλής έντασης είχαν ως αποτέλεσμα την έκρηξη υγρού και αερίου στον αέρα με μεγάλου ύψους φλόγες. Επίσης σε αυτές τις δοκιμές, λήφθηκαν ταινίες υψηλής ταχύτητας και παρατηρήθηκε πολύ προσεκτικά η συμπεριφορά της φωτιάς και της έκρηξης. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται φωτογραφίες από τη συμπεριφορά καύσης ελαίου σιλικόνης και ορυκτελαίου. Το ορυκτέλαιο εξερράγη βίαια και μεγάλες ποσότητες μαύρου καπνού προέκυψαν κατά τη διάρκεια του τόξου. Μετά τη διακοπή του ρεύματος τόξου, το ορυκτέλαιο συνέχισε να καίγεται. Στην περίπτωση του ελαίου σιλικόνης, το τόξο προκάλεσε επίσης έκρηξη, αλλά μετά τη διακοπή του τόξου, το έλαιο σιλικόνης έπαψε αμέσως να καίγεται. Παρατηρήθηκε ότι ο θάλαμος δοκιμής ήταν γεμάτος με ένα λευκό στρώμα οξειδίου πυριτίου πάνω από το υγρό.

Οι δοκιμές αυτές έδειξαν ότι το έλαιο σιλικόνης δεν συνεχίζει να καίγεται χωρίς συνεχή πηγή ενέργειας τόξου. Μόλις διακοπεί το τόξο, η φωτιά σβήνει. Αυτές οι διαφορές καταδεικνύονται με μεγαλύτερη σαφήνεια στο Σχήμα 3.5. Οι φωτογραφίες λήφθηκαν 0,3 δευτερόλεπτα μετά την έναρξη του τόξου και 3 δευτερόλεπτα μετά την έναρξη του τόξου.

Συμπεράσματα

1. Υγρό πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ιξώδους 50 centistokes είχε αξιολογηθεί με επιτυχία και εφαρμοστεί ως ψυκτικό μέσο μετασχηματιστών σε μετασχηματιστές σιδηροδρόμων υψηλής τάσης.

2. Ο προσδιορισμός του όγκου των αναπτυσσόμενων αερίων υπό συνθήκες τόξου στο έλαιο σιλικόνης και στο ορυκτέλαιο δείχνουν παρόμοιες τιμές υπό μεσαία και ισχυρά ρεύματα. Σε ασθενή ρεύματα τόξου το έλαιο σιλικόνης επέδειξε "γεφύρωση" μεταξύ των ηλεκτροδίων, διακόπτοντας το τόξο και σταματώντας το σχηματισμό των αερίων. Τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι αρχές που χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό δεξαμενών μετασχηματιστών για ορυκτέλαια μπορούν να εφαρμοστούν σε μονάδες με πλήρωση με έλαιο σιλικόνης.



Σχήμα 3.5. Φωτογραφίες δοκιμών αναφλεξιμότητας υψηλής έντασης ρεύματος

3. Η ανάλυση των αερίων αποσύνθεσης από την ανάφλεξη τόξου στο έλαιο σιλικόνης έδειξε ότι το υδρογόνο, είναι το κύριο συστατικό. Δοκιμές σύγκρισης σε ορυκτέλαια έδειξαν πως εκτός από το υδρογόνο σχηματίζονται σε σημαντικό βαθμό αιθάνιο και ακετυλένιο. Στο έλαιο σιλικόνης ο σχηματισμός ακετυλενίου ήταν εξαιρετικά χαμηλός, αλλά σχηματίστηκαν σημαντικές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα.
4. Σύγκριση της ανάφλεξης και της ανάπτυξης φωτιάς σε έλαιο σιλικόνης και ορυκτέλαιο υπό συνθήκες παρατεταμένου θερμού τόξου έδειξαν ότι το έλαιο σιλικόνης σταματά να καίγεται όταν διακοπεί το ρεύμα τόξου. Το ορυκτέλαιο από την άλλη πλευρά, συνεχίζει να καίγεται και έτσι αποτελεί κίνδυνο εκδήλωσης πυρκαγιάς.[49]

3.8.3. Δοκιμές Πεδίου Ελέγχου Ανάφλεξης με Επιβολή Τόξου

Σε εργασία που παρουσιάστηκε το 1975 στο The General Meeting of the Edison Electric Institute παρουσιάστηκε μια συγκριτική μελέτη ελαίων που θα μπορούσαν να

[49] H. Kuwahara, K. Yoshinga, K. Tsuruta, T. Ishii: "Study of Explosion and Fire Hazards of Silicone Liquid Under Arc Conditions", 1976 IEEE International Conference on Electrical Insulation, Montreal, 14-16 June 1976, pp. 186-194

αντικαταστήσουν τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (askarel ή PCB) που περιλάμβαναν και δοκιμές αναφλεξιμότητας. Εδώ αναφέρονται τα στοιχεία που αφορούν αυτές τις δοκιμές.

Δοκιμές Σφαλμάτων

Το κύριο ερώτημα που τέθηκε σε αυτή τη σειρά των μετρήσεων ήταν: "Πώς αντιδρούν τα έλαια όταν υποβάλλονται σε τόξο υψηλής ενέργειας;" Ένα έλαιο που συνεχίζει να καίγεται μετά από ένα καταστροφικό σφάλμα έχει θα μπορούσε να επεκτείνει την έκρηξη σε πυρκαγιά κτιρίου. Ένα έλαιο το οποίο δεν συνεχίζει να καίγεται θα περιόριζε την έκρηξη στην άμεση περιοχή του συσκευής. Θα μπορούσαν αυτά τα "νέα" έλαια, κυρίως λόγω των υψηλών σημείων ανάφλεξής τους, να αυτοσβεσθούν μετά από μια έκρηξη, ή θα συνέχιζαν να καίγονται;

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών σφάλματος ρεύματος υψηλής έντασης. Οι δοκιμές αυτές συνέκριναν ορυκτέλαιο, έλαιο σιλικόνης DC-200 (50 cSt), συνθετικό έλαιο χαμηλής αναφλεξιμότητας (RTEMP) και πολυχλωριωμένο διφαινύλιο (askarel) σε συνθήκες τόξου υψηλής έντασης ρεύματος εμβαπτισμένων σε έλαιο ακροδεκτών. Η αναφορά εδώ θα περιοριστεί στο ορυκτέλαιο και στο έλαιο σιλικόνης.

Περίπου 4 gal (15 l) κάθε ελαίου τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά κυλινδρικά δοχεία και προθερμάνθηκαν στους 150 °C. Σε κάθε δοχείο υπήρχαν εσωτερικά ηλεκτρόδια με ασφάλεια και είχαν τοποθετηθεί στο άκρο των δακτυλίων. Τα ηλεκτρόδια είχαν διαμορφωθεί προς τα πάνω με ένα διαστελλόμενο διάκενο – αυτό δημιουργούσε ένα φαινόμενο που ανάγκαζε το τόξο να κινηθεί προς τα πάνω μέσα στο χώρο των αερίων, όπου υπήρχαν τα αέρια και τα εξατμιζόμενα έλαια καθώς εκτοξεύονταν από το δοχείο δοκιμής.

Το δοχείο σφραγίστηκε πριν από τη δοκιμή για να περιοριστούν τα θερμά αέρια στο χώρο των αερίων πριν από την έκρηξη. Ένα καλώδιο ήταν προσαρτημένο στο κάλυμμα για να εμποδίσει την απομάκρυνσή του από το χώρο της δοκιμής. Γύρω από το δοχείο δοκιμής τοποθετήθηκαν εμπόδια για να προσομοιωθούν τύποι επιφανειών τοίχων που θα μπορούσαν να συγκεντρώσουν τα φλεγόμενα έλαια και να προωθήσουν την καύση. Για την προστασία του περιβάλλοντος χώρου από τη μόλυνση, τοποθετήθηκε ένα πλαστικό φύλλο ενισχυμένο με νάιλον περίπου 30 ft (10 m) προς την κατεύθυνση του ανέμου (λιγότερο από 5 mi/h (8 km/h) κατά τη διάρκεια της δοκιμής). Αυτό καλύφθηκε με μια επίστρωση άμμου για τη συλλογή τυχόν άκαυστων ελαίων. Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών, ολόκληρη η συσκευασία θάφτηκε σε μια ξηρή περιοχή υγειονομικής ταφής.

Δοκιμή No 1 – Ορυκτέλαιο

Αυτή η δοκιμή αναμενόταν να είναι βίαιη από τη φύση της και τοποθετήθηκε στη σειρά ως δείγμα ελέγχου. Τα αποτελέσματα ανταποκρίθηκαν στις προσδοκίες. Το ρεύμα δοκιμής που εφαρμόστηκε ήταν 4.820 A στα 4.800 V. Η εφεδρική ασφάλεια αναίρεσε το σφάλμα μετά από 10 ½ κύκλους.

Η έκρηξη ήταν πολύ βίαιη με μια αρχική πύρινη σφαίρα, πορτοκαλί και κίτρινου χρώματος, ύψους περίπου 20 ft (6,7 m) και διαμέτρου 15 ft (5 m). Αυτή η έκρηξη μετατράπηκε σε ένα νέφος φλόγας και καπνού ύψους περίπου 55 ft (18,3 m) και διαμέτρου 40 ft (13,3 m). Το σύννεφο καπνού που προέκυψε ήταν ογκώδες και μαύρου έως σκούρου γκρι χρώματος.

Το δοχείο δοκιμής και η γύρω περιοχή καλύφθηκαν με φλεγόμενο υγρό, το οποίο σβήστηκε γρήγορα με το χέρι για να αποφευχθεί ζημιά στο καλώδιο δοκιμής και στους συνδέσμους.

Δοκιμή No 2 – Έλαιο σιλικόνης DC-200 (50 cSt)

Το εφαρμοζόμενο ρεύμα δοκιμής ήταν 4760 A σε 4800 V. Η εφεδρική ασφάλεια δεν διερράγη. Η βλάβη αποκαταστάθηκε μετά από 4 1/2 κύκλους.

Σε σύγκριση με τη δοκιμή με το ορυκτέλαιο, η έκρηξη και ο θόρυβος που προκλήθηκε ήταν ήπιοι. Παρατηρήθηκε μια πύρινη σφαίρα, πορτοκαλί και κίτρινου χρώματος, ύψους περίπου

30 ft (10 m) και διαμέτρου 15 ft (5 m). Η λάμψη φάνηκε πολύ φωτεινή σε σύγκριση με τις άλλες δοκιμές.
Ο παραγόμενος καπνός ήταν λευκού χρώματος και μικρότερου όγκου από τον αντίστοιχο του ορυκτελαίου. Στο σύννεφο παρατηρήθηκαν μαύρες νιφάδες. Μετά την έκρηξη παρατηρήθηκαν λευκά σωματίδια, που αναγνωρίστηκαν ως οξείδιο πυριτίου, να αιωρούνται στον αέρα. Τα κινηματογραφικά φιλμ έδειξαν μια φλόγα, χαμηλού μεγέθους και ήρεμης φύσης, να καίει για λίγα δευτερόλεπτα στο δοχείο δοκιμής μετά την έκρηξη και στη συνέχεια να σβήνει μόνη της.

Συμπεράσματα της Δοκιμής

Τόσο το συνθετικό έλαιο (RTEMP) όσο και το έλαιο σιλικόνης DC-200 (50 cSt) πέρασαν τις απαιτήσεις της δοκιμής και προτάθηκε ότι έχρηζαν περαιτέρω διερεύνησης προς έγκριση ως εναλλακτική λύση για τα περιβαλλοντικά επικίνδυνα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (askarel).
Στη δοκιμή Νο 1, με ορυκτέλαιο, όλο το υγρό που πετάχτηκε από το δοχείο θα είχε καταναλωθεί από τη φωτιά εάν δεν είχε σβήσει. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε καταστροφική πυρκαγιά στο κτίριο.
Καθώς η θερμοκρασία των υγρών ήταν κάτω από το σημείο καύσης στις υπόλοιπες δοκιμές, το έλαιο σιλικόνης, το συνθετικό έλαιο (RTEMP) και το askarel, παρατηρήθηκε αυτόσβεση της φλόγας. Αυτό θα περιόριζε τα επακόλουθα μιας έκρηξης και, με εύλογες προφυλάξεις, θα επέτρεπε την τοποθέτηση ηλεκτρικού εξοπλισμού με αυτά τα υγρά μέσα σε κτιριακές κατασκευές.
Το έλαιο σιλικόνης, αν και επίσης μη βιοδιασπώμενο, δεν είναι γνωστό ότι είναι επικίνδυνο για το περιβάλλον. Το μόνο αμφισβητήσιμο υποπροϊόν μιας έκρηξης είναι τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, στα οποία είναι δυνατή μόνο η ελάχιστη έκθεση.
Τα αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια μιας έκρηξης είναι ουσιαστικά υδρογονάνθρακες. Τόσο το έλαιο σιλικόνης όσο και το συνθετικό έλαιο RTEMP περιόρισαν τη διάρκεια της βλάβης και την επανάφεραν, μια ιδιότητα που αυξάνει την αξία αυτών των υγρών και είναι επιθυμητή.
Τα ηλεκτρόδια σε όλες τις περιπτώσεις παρουσίασαν σημάδια καταπόνησης λόγω τόξου σε όλο το μήκος τους και κάψιμο στην κορυφή. Αυτό δείχνει ότι τα τόξα ακολούθησαν τη θεωρία και μεταφέρθηκαν στα αέρια και τα εξατμιζόμενα υγρά καθώς εκτοξεύονταν προς τα πάνω.
Περίπου 1 gal (3,8 l) υγρού παρέμεινε σε κάθε δοχείο δοκιμής μετά από κάθε δοκιμή.
Το επίπεδο των ρευμάτων σφάλματος που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών, 4.000 έως 5.000 A, και η τάση, 4,8 kV, θα μπορούσαν να θεωρηθούν χαμηλά υπό τις σημερινές (του 1975) συνθήκες υψηλότερης διαθέσιμης ενέργειας σφάλματος και αυξανόμενων επιπέδων τάσης. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν για να επεκταθεί ο πιθανός χρόνος σφάλματος σε 8 – 12 κύκλους με διαθέσιμη εφεδρική ασφάλεια. Μεγαλύτερες τιμές ενέργειας, $I^2 \cdot t$, θα μπορούσαν να απελευθερωθούν στα δοχεία δοκιμής εάν αυξανόταν το ρεύμα. Οι υψηλότερες τάσεις θα μπορούσαν να προωθήσουν την επέκταση του τόξου στα τοιχώματα του δοχείου και σε άλλα σημεία γείωσης. Η φυσική τοποθέτηση του τόξου και η μάζα του υγρού στο δοχείο θα επηρέαζαν επίσης τα αποτελέσματα. Συζητήθηκε ότι αυτό θα πρέπει να υποδεικνύει περαιτέρω δοκιμές για τη μελέτη του εκρηκτικού δυναμικού των διαφόρων υγρών υπό αυτές τις ποικίλες συνθήκες, ωστόσο, ο σκοπός αυτών των δοκιμών ήταν να προσδιοριστεί η αναφλεξιμότητα των υγρών μετά από έκρηξη. Τόσο το έλαιο σιλικόνης όσο και το συνθετικό έλαιο RTEMP αυτοκατασβέστηκαν και πέρασαν τη δοκιμή.
Υψηλότερες τιμές του $I^2 \cdot t$ θα μπορούσαν να δημιουργήσουν μεγαλύτερη έκρηξη σε οποιοδήποτε από τα έλαια, αλλά δεν θα επηρέαζαν τη δυνατότητα αυτοκατάσβεσης, εκτός εάν η μάζα του υγρού ήταν τόσο μικρή ώστε η επιφανειακή θερμοκρασία του να αυξηθεί σε τιμές που υπερβαίνουν το σημείο καύσης του υγρού. Παρόλο που η θερμοκρασία στο σημείο του τόξου είναι αρκετές χιλιάδες βαθμοί, αυτό μπορεί να διαρκέσει μόνο για μερικούς κύκλους και δεν μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη θερμοκρασία ενός δοχείου στο μέγεθος

ακόμη και ενός μικρού μετασχηματιστή διανομής. Μεγαλύτερες τιμές του $I^2 \cdot t$ θα δημιουργούσαν μια πιο θεαματική δοκιμή, αλλά τα αποτελέσματα αναφλεξιμότητας θα παρέμεναν τα ίδια.[50]

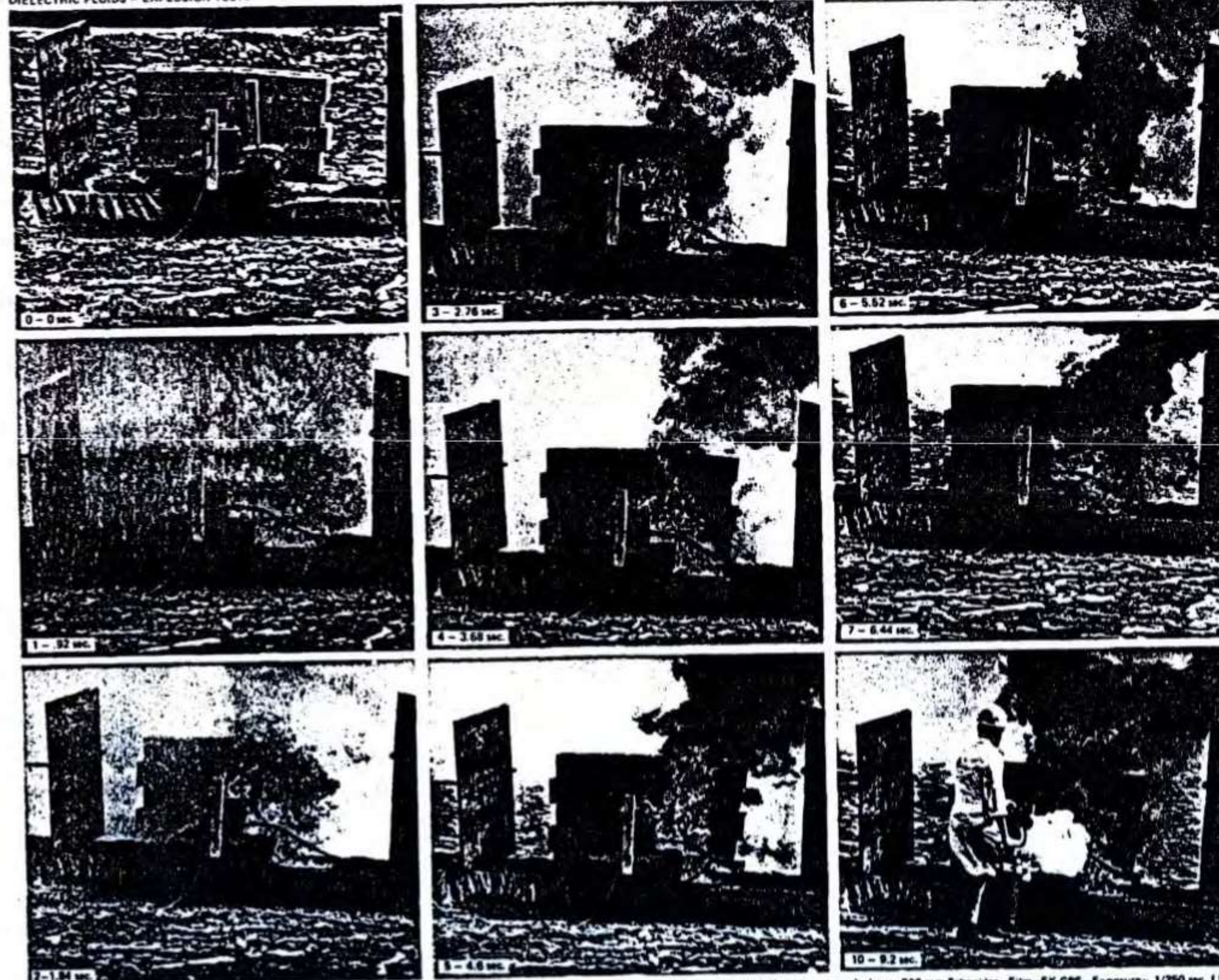




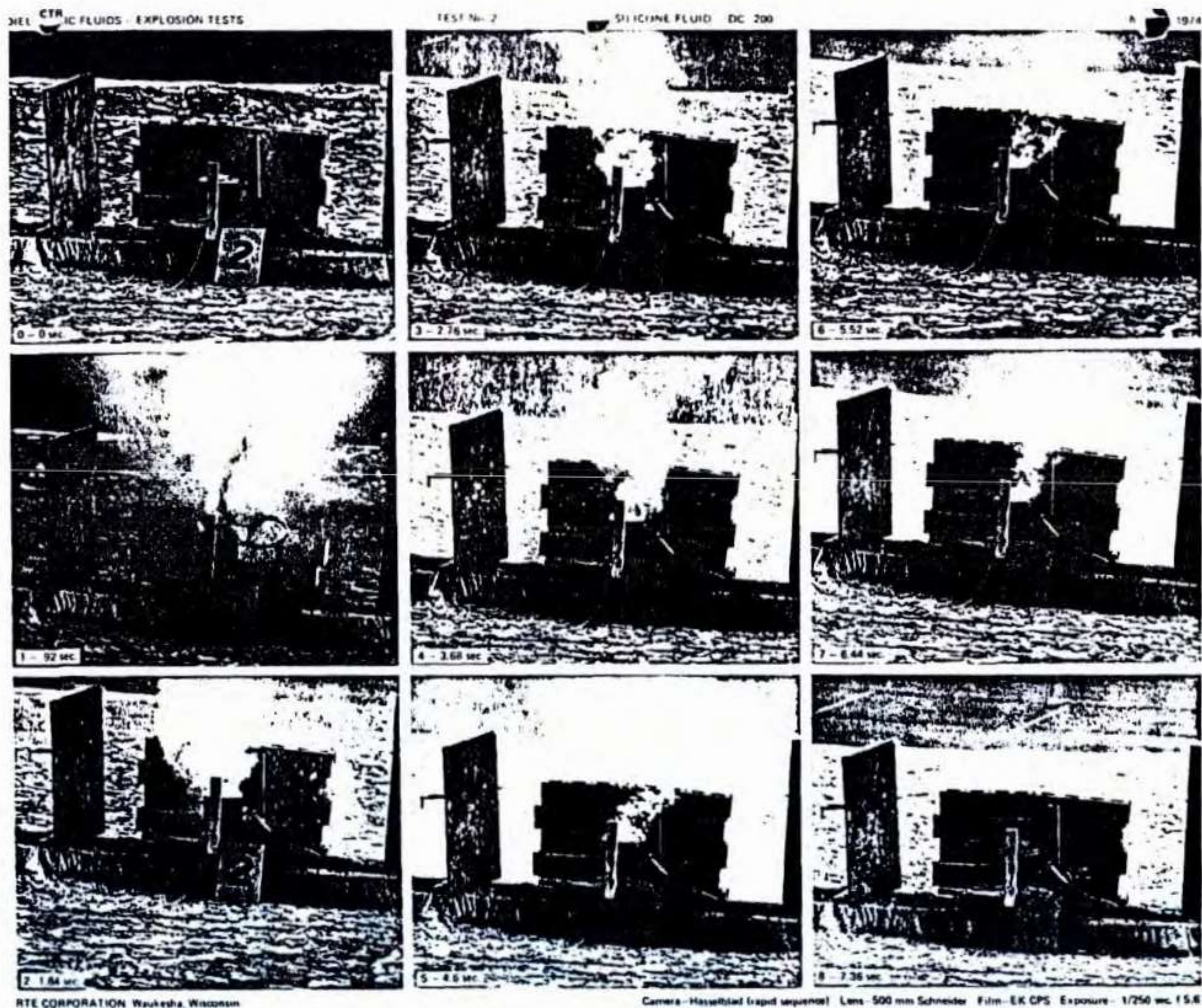
Ορυκτέλαιο Έλαιο Σιλικόνης DC-200

Σχήμα 3.6. Φωτογραφίες αναφλεξιμότητας δοκιμών πεδίου

50 D.A. Duckett: "Environmentally Acceptable Insulating Fluids May Replace Askarel", Presented at: The General Meeting of the Edison Electric Institute Transmission and Distribution Committee. Minneapolis, Minnesota, May 8, 1975



Σχήμα 3.7. Στιγμιότυπα από τις δοκιμές πεδίου εκρηκτικότητας ορυκτελαίου



Σχήμα 3.8. Στιγμιότυπα από τις δοκιμές πεδίου εκρηκτικότητας ελαίου σιλικόνης DC-200

Κεφάλαιο 4

4.1. Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι κυκλικές, επίπεδες ενώσεις που μοιάζουν με το βενζόλιο ως προς την ηλεκτρονική διαμόρφωση και τη χημική συμπεριφορά. Το βενζόλιο έχει μοριακό τύπο C_6H_6 και είναι ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας. Τα άτομα άνθρακα στο βενζόλιο συνδέονται με έξι ισοδύναμους σ δεσμούς και έξι π δεσμούς. Τα έξι ηλεκτρόνια p μοιράζονται ισομερώς ή αποκεντρωμένα μεταξύ των δοτών ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας έναν συνεχή δακτύλιο τροχιακών πάνω και κάτω από το επίπεδο των ατόμων άνθρακα. Αυτοί οι αποκεντρωμένοι δεσμοί π είναι πιο σταθεροί από τους απομονωμένους διπλούς δεσμούς. Όλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα στο βενζόλιο έχουν το ίδιο μήκος (1,397 Å) και όλες οι γωνίες δεσμού είναι 120°. Σε ένα ευρύ φάσμα αρωματικών ενώσεων οι δακτύλιοι του βενζολίου βρίσκονται σε ορθο θέση. Αυτοί ονομάζονται συμπυκνωμένοι ή συγχωνευμένοι δακτύλιοι. Οι αρωματικές ενώσεις με δύο ή περισσότερους συγχωνευμένους αρωματικούς δακτυλίους βενζολίου ονομάζονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) και έχουν τον γενικό τύπο $C_{4r+2}H_{2r+4}$ για δακτυλίους χωρίς υποκαταστάτες, όπου r = αριθμός δακτυλίων.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες στο πετρέλαιο περιλαμβάνουν τους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως οι BTEX (η συλλογική ονομασία για το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ισομερή του ξυλολίου) και άλλες ενώσεις βενζολίου υποκατεστημένου με αλκύλιο (C_n-βενζόλια), και PAH, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών για τα πετρέλαια αλκυλιωμένων C_0-C_4-PAH (ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, διβενζοθειοφαίνιο, φλουρένιο και χρυσενίο), ομολόγων σειρών και των PAH προτεραιότητας της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency – EPA) των ΗΠΑ. Το βενζόλιο είναι η απλούστερη αρωματική ένωση ενός δακτυλίου. Οι συνήθως αναλυόμενες ενώσεις PAH κυμαίνονται από PAH 2 δακτυλίων (π.χ. ναφθαλένιο) έως PAH 6 δακτυλίων (π.χ. βενζο[g,h,i]περυλένιο). Οι ενώσεις των κατηγοριών BTEX και οι PAH προκαλούν ανησυχία λόγω της οξείας τοξικότητας και της καρκινογόνου δυναμικής τους.

4.1.1. Μονοαρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές της χημικής βιομηχανίας είτε ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση άλλων ενώσεων, είτε ως διαλύτες με πάρα πολλές εφαρμογές. Βασική πηγή προέλευσης αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το πετρέλαιο. Όπως αναφέρεται από το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency), τα πετροχημικά αντιπροσωπεύουν το 14% και το 8% της συνολικής πρωτογενούς ζήτησης πετρελαίου και φυσικού αερίου αντίστοιχα.[51] Κάθε τύπος αργού πετρελαίου έχει διαφορετική περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθακες, όπως και κατανομή τους στα προϊόντα. Πέραν των εφαρμογών της χημικής βιομηχανίας, οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν συστατικά της βενζίνης που έχουν υψηλό αριθμό οκτανίου. Η βενζίνη δεν προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από την επεξεργασία ενός κλάσματος του πετρελαίου, αλλά είναι μίγμα συστατικών που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη διεργασία της καταλυτικής αναμόρφωσης της βαριάς νάφθας (κλάσμα πετρελαίου με 7 – 10 άτομα άνθρακα ή C_7 – C_{10}).[52] Από αυτήν τη διεργασία προέρχονται κατά κύριο λόγο και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία. Βασικές αντι-

---

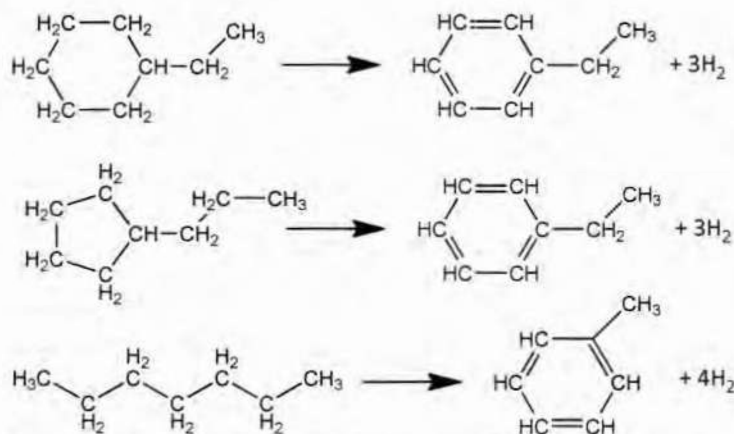
[51] The Future of Petrochemicals – Towards more sustainable plastics and fertilisers, International Energy Agency, 2018, https://www.oecd.org/content/dam/oecd/en/publications/reports/2018/10/the-future-of-petrochemicals_g1g98d79/9789264307414-en.pdf

[52] James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Mark J. Kaiser: " Petroleum Refining Technology and Economics", Fifth Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, ISBN 9780203907924

Πίνακας 4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες μονοαρωματικών υδρογονανθράκων με 6 ως 9 άτομα άνθρακα

Ονομασία	Χημική Δομή	Πυκνότητα (kg/m³, 15 °C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Τάση Ατμών (kPa, 37,8 °C)	Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	Κάτω Όριο Αναφλεξιμότητας (% v/v)	Άνω Όριο Αναφλεξιμότητας (% v/v)	Αριθμός Οκτανίου RON	Αριθμός Οκτανίου MON
βενζόλιο		881,9	80,1	-11,1	22,1	40,14	1,4	7,1	98	90
τολουόλιο		873,4	110,6	4,4	7,1	40,53	1,2	7,1	124	112
αιθυλο βενζόλιο		873,5	136,2	15,0	2,6	40,93	1	6,7	124	107
ο ξυλόλιο		884,0	144,4	17,2	1,8	40,81	1	6	120	112
m ξυλόλιο		868,4	139,1	25,0	2,3	40,80	1,1	7	145	138
p ξυλόλιο		865,7	138,4	25,0	2,4	40,81	1,1	7	146	116
κ προπυλο βενζόλιο		867,4	159,2	30,0	1,0	41,22	0,88	8,57	127	129
ισοπροπυλο βενζόλιο		867,5	152,4	43,9	1,3	41,20	0,88	6,5	132	124
1,2,3-τριμεθυλο βενζόλιο		897,5	176,1	51,1	0,5	41,05	0,88	0,88	118	104
1,2,4-τριμεθυλο βενζόλιο		879,6	169,4	45,5	0,6	41,02	0,88	0,88	148	124
1,3,5-τριμεθυλο βενζόλιο		868,9	164,7	44,4	0,7	41,01	0,88	0,88	170	136

δράσεις παραγωγής αρωματικών υδρογονανθράκων μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1. Το άλλο συστατικό ανάμιξης που συνεισφέρει στην περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι η νάφθα της καταλυτικής πυρόλυσης. Ο Πίνακας 4.1 δίνει μερικές βασικές ιδιότητες μονοαρωματικών υδρογονανθράκων που περιέχονται στη βενζίνη.[53] Ένας από τους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες που απαντώνται στη βενζίνη είναι το ξυλόλιο (διμεθυλο βενζόλιο) που συναντάται με τρεις ισομερείς μορφές (σχετική θέση του δεύτερου μεθυλίου ως προς το πρώτο: ορθο (o-) μετα (m-) και πάρα (p-).



Σχήμα 4.1 Αντιδράσεις καταλυτικής αναμόρφωσης με παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων[54]

Όπως φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα, όλοι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν πολύ υψηλούς αριθμούς οκτανίου (RON και MON). Οι προδιαγραφές της βενζίνης σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 που ισχύουν και στη χώρα μας θέτουν ως μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα για το σύνολο των αρωματικών υδρογονανθράκων το 35% v/v (κατ' όγκο) και για το βενζόλιο 1% v/v (κατ' όγκο).[55] Δεν υπάρχει κανένας περιορισμός για μεμονωμένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πέραν του βενζολίου), αρκεί το σύνολό τους να είναι κάτω από 35%. Το πρότυπο EN 228 ισχύει για τη βενζίνη 95 RON. Όσον αφορά τις βενζίνες 98 RON και 100 RON που διατίθενται στην ελληνική αγορά, οι απαιτήσεις για τις ιδιότητές τους πέραν των απαιτήσεων για αριθμούς οκτανίου (που είναι υψηλότεροι) είναι οι ίδιες με αυτές του προτύπου EN 228. Πέραν των απαιτήσεων του EN 228, τα χαρακτηριστικά των βενζινών που διακινούνται στην ελληνική αγορά περιλαμβάνονται στις ακόλουθες κοινές υπουργικές αποφάσεις: ΚΥΑ 316/2010 (ΦΕΚ 501/B/2012), ΚΥΑ 460/2009 (ΦΕΚ 67/B/2010), ΚΥΑ 513/2004 (ΦΕΚ 1149/B/2005), ΚΥΑ 94/12 (ΦΕΚ 1507/B/2012), ΚΥΑ 117/2014 (ΦΕΚ 921/B/2015), ΚΥΑ 291/2003 (ΦΕΚ 332/B/2004) ΚΥΑ. 147/2015 (ΦΕΚ 293/B/2016), ΦΕΚ 4217/B/2016.

4.1.2. Σχηματισμός Μονοαρωματικών Υδρογονανθράκων σε Συνθήκες Καύσης

Η παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με το σχηματισμό αιθάλης κατά την καύση. Ο σχηματισμός αιθάλης είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει πολλά χημικά και φυσικά στάδια, όπως:

(1) διάσπαση των υδρογονανθράκων του καυσίμου
(2) σχηματισμό μικρών αρωματικών υδρογονανθράκων από τα προϊόντα διάσπασης

---

[53] Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons, ASTM Special Technical Publication No. 22, American Society for Testing Materials 1916 Race St., Philadelphia 3, PA, 1958

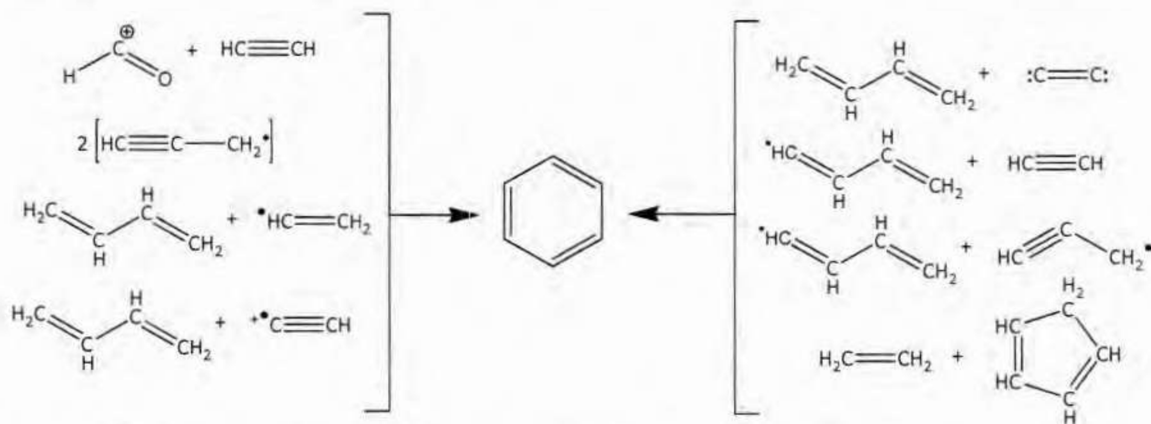
[54] George J.Antos, Abdullah M.Aitani: "Catalytic Naphtha Reforming", 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004, ISBN 0-203-91350-7

[55] EN 228:2012+A1:2017Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods

(3) ανάπτυξη των μικρών αρωματικών ουσιών σε ενώσεις που περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό δακτυλίων
(4) δημιουργία μικρών σωματιδίων αιθάλης από τους μεγάλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες
(5) ανάπτυξη των μικρών σωματιδίων σε σωματίδια με μεγαλύτερες μάζες.

Η διάσπαση του καυσίμου αναφέρεται στη χημική κατανάλωση του καυσίμου από οποιαδήποτε χημική διεργασία, συμπεριλαμβανομένων είτε μονομοριακών είτε διμοριακών αντιδράσεων. Η διαχωριστική γραμμή μεταξύ των μικρών και των μεγάλων αρωματικών ενώσεων είναι οι 3 βενζοειδείς δακτύλιοι. Αυτή η τιμή επιλέχθηκε ώστε τα μικρού μεγέθους αρωματικά να είναι οι ενώσεις που σχηματίζονται με την προσθήκη του πρώτου νέου βενζοειδούς δακτυλίου στους παραφινικούς, μονο κυκλικούς και δι κυκλικούς υδρογονάνθρακες που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των καυσίμων, ενώ τα μεγάλου μεγέθους αρωματικά είναι οι ενώσεις που σχηματίζονται με τα επόμενα βήματα ανάπτυξης. Αυτή η διαίρεση είναι σημαντική επειδή η προσθήκη του πρώτου νέου δακτυλίου είναι συνήθως το περιοριστικό βήμα στην παραγωγή αιθάλης. Επιπλέον, ο μηχανισμός προσθήκης πρώτου δακτυλίου είναι πολύ πιο ευαίσθητος στη χημική δομή του καυσίμου από τα επόμενα βήματα ανάπτυξης.[56]

Κατά τον σχηματισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) και αιθάλης από παραφινικούς υδρογονάνθρακες, το αρχικό βήμα σχηματισμού του πρώτου αρωματικού δακτυλίου θεωρείται συχνά το βήμα που ελέγχει τον ρυθμό. Το βενζόλιο, η βασική αρωματική ένωση, παράγεται συνήθως μέσω διαφόρων μονοπατιών αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένων των μονοπατιών C2 + C1, C3 + C3, C4 + C2 και C5 + C1 (C σημαίνει αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο ή τη ρίζα που συμμετέχει στην αντίδραση). Αυτές οι οδοί απεικονίζουν τον διαδοχικό συνδυασμό ειδών που περιέχουν άνθρακα για την παραγωγή βενζολίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Μονοπάτια αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό βενζολίου

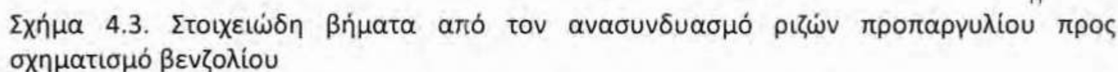
Ο μηχανισμός σχηματισμού του βενζολίου που είναι ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου, τη σύνθεση και τις συνθήκες καύσης. Πολυάριθμες μελέτες έχουν διερευνήσει το σχηματισμό βενζολίου σε διαφορετικά καύσιμα και διατάξεις καύσης. Από τις αντιδράσεις αυτές φαίνεται ότι ο σχηματισμός βενζολίου μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και αν δε συμμετέχει στο καύσιμο κάποιος άλλος αρωματικός υδρογονάνθρακας.[57]

---

[56] Charles S. McEnally, Lisa D. Pfefferle, Burak Atakan, Katharina Kohse-Höinghaus: "Studies of Aromatic Hydrocarbon Formation Mechanisms in Flames: Progress Towards Closing the Fuel Gap", *Progress in Energy and Combustion Science*, **32**, (2006) pp. 247 – 294, doi:10.1016/j.pecs.2005.11.003

[57] Bilal Hussain, Wei Li, Qilong Fang, Yuyang Li: "Synergistic Effects of Fuel Components on Aromatics Formation in Combustion: A Review", Applied Sciences, 14, (2024), 6720, doi:10.3390/app14156720

Ο σχηματισμός μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε πρώτο στάδιο που στη συνέχεια οδηγεί στο σχηματισμό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων είναι μια διαδικασία που περνά από πολλά ενδιάμεσα στάδια σχηματισμού ριζών και δραστικών ενδιαμέσων έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Η έρευνα σε αυτές τις περιπτώσεις διεξάγεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες και με τη βοήθεια υπολογιστικών και θερμοδυναμικών μοντέλων επιχειρείται η επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί η προσπάθεια εξήγησης του σχηματισμού αιθάλης (πολυαρωματικών υδρογονανθράκων) από την καύση μεθανίου. Ένα παράδειγμα πιθανού μηχανισμού σχηματισμού βενζολίου είναι το ακόλουθο. Το επόμενο βήμα ήταν ο σχηματισμός τολουολίου και εν συνεχεία πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Ένα τέτοιο μονοπάτι αντιδράσεων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3.[58]

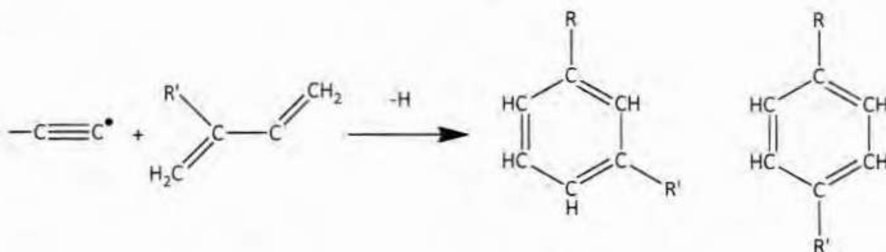


Σχήμα 4.3. Στοιχειώδη βήματα από τον ανασυνδυασμό ριζών προπαργυλίου προς σχηματισμό βενζολίου

Όσον αφορά τα στοιχειώδη βήματα για το σχηματισμό ξυλολίου σε φλόγες καύσης υψηλής θερμοκρασίας, ο συνδυασμός πειραματικών μετρήσεων με στατιστικούς υπολογισμούς, οδήγησε στην επιβεβαίωση της δυνατότητας σύνθεσης με εύκολο τρόπο ξυλολίων στην αέρια φάση μέσω μιας εκλεκτικής αντίδρασης ισομερών 1-προπυνυλίου με 2- μεθυλ-1,3-βουταδιένιο. Η δυναμική της αντίδρασης καθοδηγείται από χωρίς περιορισμούς προσθήκη της ρίζας στο τμήμα διενίου του 2-μεθυλ-1,3-βουταδιενίου που ακολουθείται από εκτεταμένο ισομερισμό (μετατοπίσεις υδρογόνου, κυκλοποίηση) πριν από τη μονομοριακή

58 Te-Chun Chu, Zachary J. Buras, Patrick Osswald, Mengjie Liu, Mark Jacob Goldman, William H. Green: " Modeling of aromatics formation in fuel-rich methane oxy-combustion with an automatically generated pressure-dependent mechanism", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, (2019), pp. 813-832, doi:10.1039/C8CP06097E

αποσύνθεση που συνοδεύεται από αρωματισμό μέσω ατομικής απώλειας υδρογόνου. Η διαδικασία αποτυπώνεται στο Σχήμα 4.4.[59]



Σχήμα 4.4. Σύνθεση διυποκατεστημένων βενζολίων σε αντιδράσεις αλκυλιωμένων ριζών αιθυλενίου με διένια υποκατεστημένα με C2

Η παρουσία ξυλολίου και άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και καρβονυλικών ενώσεων (αλδεΰδες και κετόνες) έχει μετρηθεί στα προϊόντα καύσης ακόμη και ξύλου.[60] Σε παλαιότερη εργασία σχετικά με τις εκπομπές από την καύση πολυμερών (πλαστικών όπως αναφέρονται στον τίτλο της εργασίας), αναφέρεται ο προσδιορισμός ξυλολίου στα προϊόντα καύσης διαφορετικών τύπων πολυμερών (πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυσουλφόνη, πολυκαρβονικός εστέρας, πολυφαινυλενοξείδιο).[61] Επίσης, το ξυλόλιο αναφέρεται ως ένα από τα προϊόντα της θερμικής πυρόλυσης και της καύσης του πολυπροπυλενίου.[62]

4.1.3. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) είναι ουσίες που χαρακτηρίζονται ως χημικοί ρυπαντές και αποτελούνται από συνενωμένους αρωματικούς δακτυλίους. Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορεί να είναι με μοριακή ακολουθία γραμμικής διάταξης, γωνιακής διάταξης ή συστάδων. Οι PAH κατηγοριοποιούνται σε PAH χαμηλού μοριακού βάρους (με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους) και σε PAH υψηλού μοριακού βάρους (με τέσσερις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους). Εκλύονται είτε σε αέρια φάση (χαμηλού MB) είτε σε σωματιδιακή μορφή (υψηλού MB) ανάλογα με το μοριακό τους βάρος. Επιπλέον, οι PAH συχνά απαριθμούνται με βάση τη δομή των δακτυλίων: οι εναλλακτικοί (alternant) PAH, οι οποίοι περιλαμβάνουν μόνο σύντηξη δακτυλίων βενζολίου έξι ατόμων άνθρακα, ενώ οι μη εναλλακτικοί (non alternant) PAH, όπως το φλουρένιο, περιλαμβάνουν σύντηξη δακτυλίων βενζολίου έξι ατόμων άνθρακα μαζί με έναν πρόσθετο δακτύλιο με λιγότερους από έξι δακτυλίους άνθρακα. Οι PAH ανακηρύχθηκαν ως ρύποι προτεραιότητας από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (USEPA) το 1983 με βάση τους λόγους των υψηλότερων συγκεντρώσεων, της υψηλότερης έκθεσης, της ανθεκτικής φύσης και της τοξικότητάς τους. Με βάση τη σύστασή τους, οι PAH διακρίνονται από χαμηλή τάση ατμών, χαμηλή υδατοδιαλυτότητά τους, υψηλά σημεία βρασμού και υψηλά σημεία τήξης. Οι PAH υψηλού MB βάρος τείνουν να μειώνουν τη διαλυτότητα στο νερό και να

59 Iakov A. Medvedkov, Anatoliy A. Nikolayev, Chao He, Zhenghai Yang, Alexander M. Mebel, Ralf I. Kaiser: " One Collision—Two Substituents: Gas-Phase Preparation of Xylenes under Single-Collision Conditions" *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, (2024), e202315147, pp. 1 – 9, doi:10.1002/anie.202315147

60 Michael D. Hays, Christopher D. Geron, Kara J. Linna, N. Dean Smith, James J. Schauer: "Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels", *Environmental Science & Technology*, **36**, (2002), pp. 2281-2295, doi: 10.1021/es0111683

61 E.A. Boettner. G. L. Ball and B. Weiss: "Combustion products from the incineration of plastics", Report # EPA-670/2-73-049, prepared under Grant#EC-00386 for the Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency, Washington DC, by the University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, July 1973, https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA307864.pdf

62 V. Purohit, R.A. Orzel: " Polypropylene: A Literature Review of the Thermal Decomposition Products and Toxicity", *Journal of the American College of Toxicology*, **7**, (1988), pp. 221-242, doi:10.3109/109158188090145

αυξάνουν τη λιποφιλικότητα, καθιστώντας τους πιο ανθεκτικές χημικές ουσίες. Ο Πίνακας 2.2 δίνει τους κύριους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες και τις ιδιότητές τους.

Οι πηγές προέλευσης των PAH χωρίζονται κυρίως σε δύο ομάδες: ανθρωπογενείς και φυσικές. Οι φυσικές πηγές ρύπανσης είναι οριακές ή λιγότερο σημαντικές, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι φυσικές δασικές πυρκαγιές και οι πυρκαγιές ελών που προκαλούνται από κεραυνούς. Οι σημαντικοί παράγοντες της ρύπανσης από PAH είναι οι ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, οι οποίες ταξινομούνται σε τέσσερις ομάδες, δηλαδή σε βιομηχανικές, κινητές, οικιακές και αγροτικές πηγές ρύπανσης.[63] Η ατελής καύση είναι η κύρια πηγή εκπομπών PAH από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η αποτέφρωση αποβλήτων, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η παραγωγή αλουμινίου, η παραγωγή τσιμέντου, η παραγωγή λιθανθρακόπισσας, η παραγωγή χρωστικών, οι βιομηχανίες ασφάλτου, η παραγωγή ελαστικών από καουτσούκ, η παραγωγή μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων, τα καυσαέρια διυλιστηρίων και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι φούρνοι ηλεκτρικού τόξου, η αεριοποίηση του άνθρακα, οι κινητήρες ντήζελ, οι φούρνοι οξυγόνου και τα σημαντικού μεγέθους βενζινοκίνητα μηχανήματα είναι άλλες βιομηχανικές πηγές εκπομπών PAH. Οι κινητές πηγές ρύπανσης περιλαμβάνουν καυσαέρια από πολλά βαρέα και ελαφρά οχήματα, όπως αεροσκάφη, τραίνα, οχήματα εκτός δρόμου και πλοία.

Οι οικιακές πρακτικές, όπως η καύση άνθρακα, η καύση απορριμμάτων, η καύση ξύλου, οι σόμπες πετρελαίου/ξύλου, το μαγείρεμα σε εστίες πετρελαίου/αερίου και άλλες μορφές θέρμανσης κατοικιών, περιλαμβάνουν τις οικιακές πηγές ρύπανσης. Η ανοικτή καύση βιομάζας και η καύση γεωργικών αποβλήτων, ενώ η καύση πραγματοποιείται σε μη βέλτιστες συνθήκες καύσης, αποτελούν πηγές γεωργικής ρύπανσης. Η υψηλή ρύπανση από PAH στις αγροτικές περιοχές οφείλεται κυρίως σε γεωργικές και οικιακές πηγές, ενώ στις αστικές περιοχές αποδίδεται κυρίως σε κινητές, βιομηχανικές και οικιακές πηγές. Η συγκέντρωση των PAH ποικίλλει σε όλες τις εποχές, με την υψηλότερη συγκέντρωση το χειμώνα, ακολουθούμενη από το φθινόπωρο, την άνοιξη και το καλοκαίρι. Το χειμώνα και την άνοιξη, το υψηλότερο επίπεδο PAH μπορεί να αποδοθεί στην ατελή καύση ορυκτών καυσίμων, στην υψηλή θέρμανση των κατοικιών, στη χαμηλότερη φωτοαποικοδόμηση και στην κακή κατανομή λόγω ατμοσφαιρικών συνθηκών, όπως οι ήρεμοι άνεμοι και η χαμηλή θερμοκρασία.[64]

4.1.4. Σχηματισμός Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε Συνθήκες Καύσης

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), δηλαδή αρωματικοί υδρογονάνθρακες με περισσότερους από έναν αρωματικούς δακτυλίους, μπορούν να συντίθενται από κορεσμένους υδρογονάνθρακες υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Η πυροσύνθεση και η πυρόλυση είναι δύο κύριοι μηχανισμοί που μπορούν να εξηγήσουν το σχηματισμό PAH. Οι μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες σχηματίζουν PAH με πυροσύνθεση. Όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 500 °C, ο δεσμός άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-άνθρακα διασπώνται για να σχηματίσουν ελεύθερες ρίζες. Αυτές οι ρίζες συνδυάζονται με το ακετυλένιο, το οποίο συμπυκνώνεται περαιτέρω με αρωματικές δομές δακτυλίων, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη θερμική υποβάθμιση. Το Σχήμα 4.5 απεικονίζει το σχηματισμό τέτοιων

---

63 Yanxu Zhang, Shu Tao: "Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004", *Atmospheric Environment*, **43**, 4, (2009), pp. 812-819, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.050

64 Manthar Ali Mallah, Li Changxing, Mukhtiar Ali Mallah, Sobia Noreen, Yang Liu, Muhammad Saeed, He Xi, Bilal Ahmed, Feifei Feng, Ali Asghar Mirjat, Wei Wang, Abdul Jabar, Muhammad Naveed, Jian-Hua Li, Qiao Zhang: "Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview", *Chemosphere*, **296**, (2022), 133948, doi:10.1016/j.chemosphere.2022.133948

Πίνακας 4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες πολυαρωματικών υδρογονανθράκων

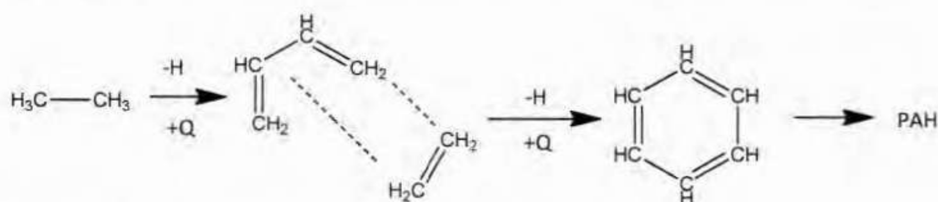
Ονομασία	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο Νερό (mg/l)	Κατανομή φάσης	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mmHg)	logK_{ow}	logK_{oc}	Τοξικότητα κατά IARC
Ναφθαλένιο	$C_{10}H_8$		128,17	31	Αέριο	80,26	218	0,087	3,29	2,97	2B
Ακεναφθένιο	$C_{12}H_{10}$		154,21	3,8	Αέριο	95	96	4,47 × 10–3	3,98	3,66	3
Ακεναφθυλένιο	$C_{12}H_8$		152,20	16,1	Αέριο	92–93	265–275	0,029	4,07	1,40	3
Ανθρακένιο	$C_{14}H_{10}$		178,23	0,045	Σωματιδιακό αέριο	218	340–342	1,75 × 10–6	4,45	4,15	3
Φαιναν θρένιο	$C_{14}H_{10}$		178,23	1,1	Σωματιδιακό αέριο	100	340	6,8 × 10–4	4,45	4,15	3
Φλουορένιο	$C_{13}H_{10}$		166,22	1,9	Αέριο	116–117	295	3,2 × 10–4	4,18	3,86	3
Φλουορανθένιο	$C_{16}H_{10}$		202,26	0,26	Σωματιδιακό αέριο	110,8	375	5,0 × 10–6	4,90	4,58	3
Βενζο[a]ανθρακένιο	$C_{20}H_{12}$		228,29	0,011	Σωματίδιο	158	438	2,5 × 10–6	5,61	5,30	2B

Ονομασία	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο Νερό (mg/l)	Κατανομή φάσης	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mmHg)	$logK_{ow}$	$logK_{oc}$	Τοξικότητα κατά IARC
Χρυσένιο	$C_{18}H_{12}$		228,29	0,0015	Σωματίδιο	254	448	6,4 × 10–9	5,9	No data	2B
Πυρένιο	$C_{16}H_{10}$		202,26	0,132	Σωματιδιακό αέριο	156	393–404	2,5 × 10–6	4,88	4,58	3
Βενζο[a]πυρένιο	$C_{20}H_{12}$		252,32	0,0038	Σωματίδιο	179–179,3	495	5,6 × 10–9	6,06	6,74	1
Βενζο(b)φλουορανθένιο	$C_{20}H_{12}$		252,32	0,0015	Σωματίδιο	168,3	No data	5,0 × 10–7	6,04	5,74	2B
Βενζο[k]φλουορανθένιο	$C_{20}H_{12}$		252,32	0,0008	Σωματίδιο	215,7	480	9,59 × 10–11	6,06	5,74	2B
Διβενζο[a,h]ανθρακένιο	$C_{22}H_{14}$		278,35	0,0005	Σωματίδιο	262	No data	1 × 10–10	6,84	6,52	2A

Ονομασία	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο Νερό (mg/l)	Κατανομή φάσης	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mmHg)	logK_{ow}	logK_{oc}	Τοξικότητα κατά IARC
Βενζο[g,h,i]περυλένιο	$C_{22}H_{12}$		276,34	0,00026	Σωματίδιο	273	550	1,03 × 10–10	6,50	6,20	3
Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	$C_{22}H_{12}$		276,34	0,062	Σωματίδιο	163,6	530	10–10–10–16	6,58	6,20	2B

- K_{ow} είναι ο συντελεστής κατανομής κ-οκτανόλης/νερού. Ο logK_{ow} είναι χρήσιμος για την πρόβλεψη της κατανομής της ένωσης στο περιβάλλον. Υψηλός logK_{ow} υποδηλώνει χαμηλή συγγένεια με το νερό και υψηλή υδροφοβία. Οι ενώσεις με logK_{ow} > 4,5 έχουν υψηλότερα ποσοστά βιοσυσσώρευσης.
- K_{oc} είναι ο συντελεστής προσρόφησης εδάφους. Ο logK_{oc} είναι χρήσιμος για την πρόβλεψη της κινητικότητας της ένωσης στο έδαφος, δηλαδή της κατανομής και του επιπέδου έκθεσης της ένωσης. Υψηλός logK_{oc} υποδεικνύει ισχυρή προσρόφηση στο έδαφος και την οργανική ύλη. Οι ενώσεις με logK_{oc} > 4,5 έχουν πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στους χερσαίους οργανισμούς.
- Τοξικότητα σύμφωνα με το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC): καρκινογόνο ομάδας 1 για τον άνθρωπο, ομάδα 2A – πιθανές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο, ομάδα 2B – ενδεχόμενες καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο και ομάδα 3 – μη ταξινομήσιμες ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο.

δακτυλίων ξεκινώντας από το αιθάνιο. Η τάση των υδρογονανθράκων να σχηματίζουν δομή PAH με πυροσύνθεση ποικίλλει με τη σειρά – αρωματικά > κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες.[65]



Σχήμα 4.5. Πυροσύνθεση PAH από αιθάνιο

Από τη στιγμή που σχηματίζονται αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ξεκινούν οι αντιδράσεις συνδυασμού των μορίων μεταξύ τους, μέσω των οποίων ξεκινά ο σχηματισμός των PAH. Οι αντιδράσεις συνδυασμού μπορεί να γίνονται είτε μεταξύ αρωματικών υδρογονανθράκων (και ριζών), είτε μεταξύ αρωματικών υδρογονανθράκων και άλλων ακόρεστων μορίων ή ριζών. Ενδεικτικά δίνονται στα επόμενα σχήματα μονοπάτια σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων με δύο και τρεις αρωματικούς δακτυλίους.

Για το σχηματισμό διαρωματικού υδρογονάνθρακα ένα από τα αντιδρώντα περιέχει συνήθως έναν αρωματικό δακτύλιο, έτσι ώστε η αντίδραση να μπορεί να προχωρήσει ως μοριακή ανάπτυξη από έναν δακτύλιο σε δομή δύο δακτυλίων. Είναι επίσης πιθανό τα αντιδρώντα να περιλαμβάνουν πενταμελείς δακτυλίους και όχι εξαμελή δακτύλιο. Στο μηχανισμό σχηματισμού ναφθαλενίου (Σχήμα 4.6) από το βενζόλιο σχηματίζεται η ρίζα φαινυλίου που αντιδρά με ακετυλένιο και μέσω διαφορετικών μονοπατιών αντιδράσεων συνδυασμού προκύπτει η ρίζα ναφθυλίου που οδηγεί στο ναφθαλένιο.[66]

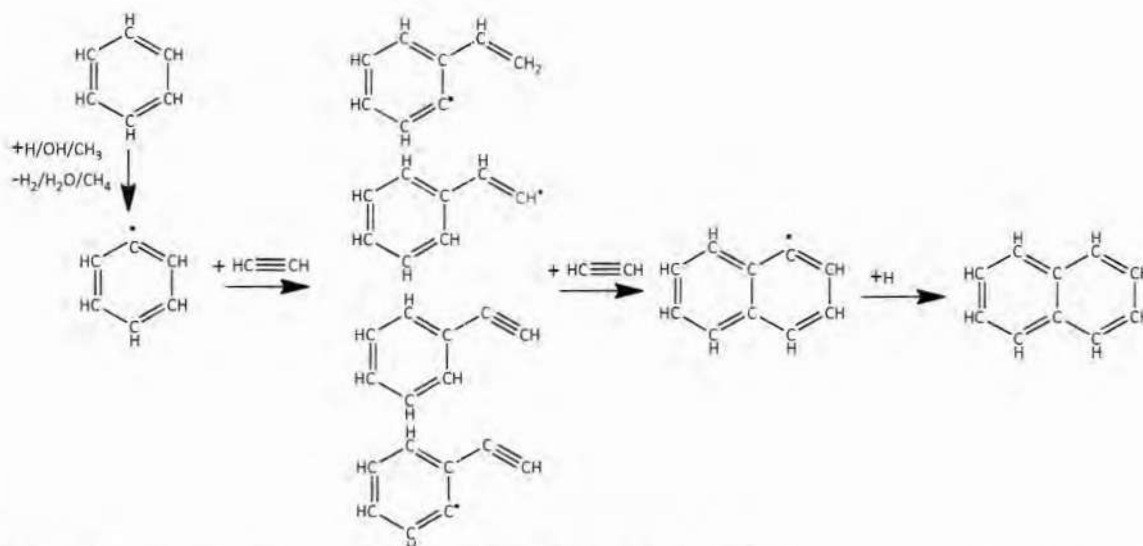
Έχουν προταθεί και μελετηθεί αρκετοί μηχανισμοί σχηματισμού PAH. Ο μηχανισμός αφαίρεσης υδρογόνου με προσθήκη ακετυλενίου (HACA) είναι ο πιο μελετημένος μηχανισμός. Ο μηχανισμός HACA εξηγεί πολύ καλά τον σχηματισμό συμμετρικών PAH (όπως το πυρένιο), δε θα μπορούσε να γενικευτεί για να εξηγήσει τον γενικό σχηματισμό και τον γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης των PAH. Άλλοι υποτιθέμενοι μηχανισμοί για μαζική ανάπτυξη των PAH περιλαμβάνουν τη μετανάστευση υδρογόνου με προσθήκη άνθρακα (CAHM), την κυκλοποίηση με προσθήκη φαινυλίου (PAC), την προσθήκη/κυκλοποίηση μεθυλίου (MAC) την αφαίρεση υδρογόνου/προσθήκη βινυλακετυλενίου (HAVA), την αφαίρεση υδρογόνου/προσθήκη ριζών βινυλίου (HAVA*), το μηχανισμό προσθήκης αιθυνυλίου (EAM), το μηχανισμό προσθήκης μεθυλιδινίου-κυκλοποίησης-μετατροπής σε αρωματικό (MACA), αλυσιδωτές αντιδράσεις ριζών σταθεροποιημένου συντονισμού (RSRCRs), προσθήκη φαινυλακετυλενίου με αφαίρεση υδρογόνου (HAPaA), οδός 1,4-κυκλοπροσθήκης/κατακερματισμού (CAF), μηχανισμό Diels-Alder (DA), και ενεργοποίηση του άκρου των PAH.[67]

---

[65] Vaneet Kumar, N.C. Kothiyal, Saruchi, Pankaj Vikas, Renu Sharma: "Sources, distribution, and health effect of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – current knowledge and future directions", *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, **4**, 4, (2016), pp. 1-20, doi:10.1080/22243682.2016.1230475

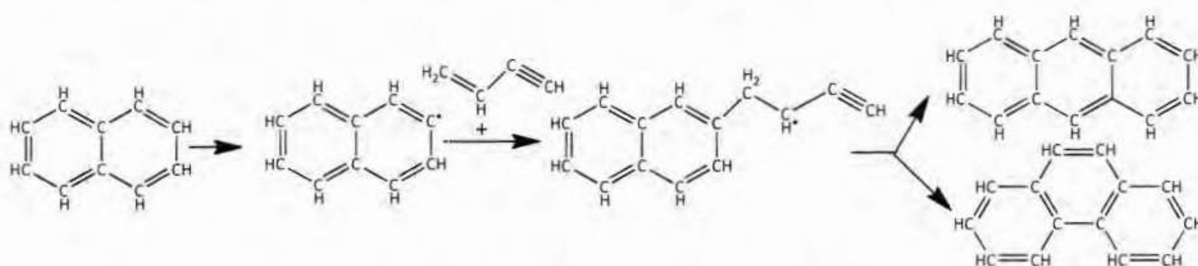
[66] Alexander M. Mebel Alexander Landera, Ralf I. Kaiser: "Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames", *The Journal of Physical Chemistry A*, **121**, 5, pp. 901-926, doi: 10.1021/acs.jpca.6b09735

[67] Mohammednoor Altarawneh, Labeeb Ali: "Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Thermal Systems: A Comprehensive Mechanistic Review", *Energy & Fuels*, **38**, (2024), pp. 21735–21792, doi:10.1021/acs.energyfuels.4c03513



Σχήμα 4.6. Μηχανισμός σχηματισμού ναφθαλενίου από βενζόλιο

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται ο μηχανισμός HAVA για τη σύνεση PAH. Προφανώς, όσο υπάρχει χρόνος και διαθέσιμες δραστικές ενώσεις οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προχωρούν προς το σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων που εμφανίζονται ως αιθάλη.



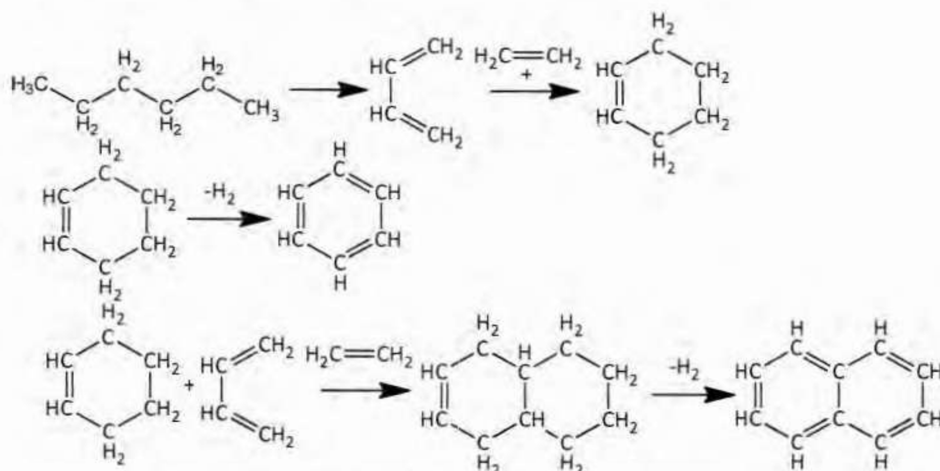
Σχήμα 4.7. Μηχανισμός σύνθεσης τριαρωματικών υδρογονανθράκων με απόσπαση υδρογόνου και προσθήκη βινυλακετυλενίου (HAVA)

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω της συμβολής τους στο σχηματισμό αιθάλης και της τοξικότητάς τους. Πρόκειται για μια κατηγορία σύνθετων οργανικών χημικών ουσιών, οι οποίες περιλαμβάνουν άνθρακα και υδρογόνο με δομή συνενωμένων δακτυλίων που περιέχει τουλάχιστον 2 δακτυλίους βενζολίου. Οι PAH μπορούν επίσης να περιέχουν πρόσθετους συγχωνευμένους δακτυλίους που δεν είναι εξαμελείς. Οι PAH με 3 ή περισσότερους δακτυλίους έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλή τάση ατμών. Ο πιο γνωστός PAH είναι το βενζο[α]πυρένιο (B[a]P), το οποίο περιέχει 5 δακτυλίους. Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους, ορισμένοι PAH υπάρχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στον αέρα, τόσο ως αέριο όσο και συνδεδεμένοι με σωματίδια. Οι ελαφρύτεροι PAH, όπως το φαινανθρένιο, βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση, ενώ οι βαρύτεροι PAH, όπως το B[a]P, είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου προσροφημένοι σε σωματίδια. Οι PAH κατανέμονται ευρέως στην ατμόσφαιρα και ήταν ένας από τους πρώτους ατμοσφαιρικούς ρύπους που χαρακτηρίστηκαν ως ύποπτοι καρκινογόνοι. Οι PAH που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις πριν από την εναπόθεση μέσω ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης στο έδαφος, τη βλάστηση ή επιφανειακά νερά. Καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος, αυξάνει επίσης η τοξικότητα (καρκινογένεση) των PAH αυξάνεται επίσης με μείωση της οξείας τοξικότητας. Οι πιο ισχυρές

καρκινογόνες ουσίες PAH έχουν αναγνωριστεί περιλαμβάνουν το βενζο[α]ανθρακένιο, το βενζο[α]πυρένιο και το διβενζ[α]ανθρακένιο.[68]

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι PAH μπορούν να σχηματιστούν από κορεσμένους υδρογονάνθρακες σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Η πυροσύνθεση και η πυρόλυση είναι δύο κύριοι μηχανισμοί που μπορούν να εξηγήσουν τον σχηματισμό των PAH. Οι χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες σχηματίζουν PAH με πυροσύνθεση. Όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 500 °C, οι δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-άνθρακα διασπώνται και σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες. Αυτές οι ρίζες συνδυάζονται σε ακετυλένιο το οποίο συμπυκνώνεται περαιτέρω με δομές αρωματικών δακτυλίων, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη θερμική αποικοδόμηση.

Η τάση των υδρογονανθράκων να σχηματίζουν δομή PAH με πυροσύνθεση ποικίλλει με τη σειρά: αρωματικά> κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες. Ο σχηματισμός PAH κατά την καύση σχετίζεται με αργές συμπυκνώσεις Diels-Alder (ο μηχανισμός απεικονίζεται στο Σχήμα 4.8), γρήγορες ριζικές αντιδράσεις και μηχανισμό ιοντικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση κινητήρων εσωτερικής καύσης, ευνοείται ο μηχανισμός σχηματισμού ριζών, καθώς η διαδικασία καύσης εντός του κινητήρα πρέπει να πραγματοποιείται πολύ γρήγορα. Φαίνεται ότι οι αέριες ρίζες υδρογονανθράκων αναδιατάσσονται γρήγορα, παρέχοντας τον μηχανισμό σχηματισμού και ανάπτυξης των PAH. Η προσθήκη ριζών υδρογονανθράκων σε PAH χαμηλότερου μοριακού βάρους οδηγεί στη συνέχεια, μέσω των αλκυλικών PAH, στο σχηματισμό PAH υψηλότερου μοριακού βάρους.[69]



Σχήμα 4.8. Μηχανισμός Diels-Alder για το σχηματισμό αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων

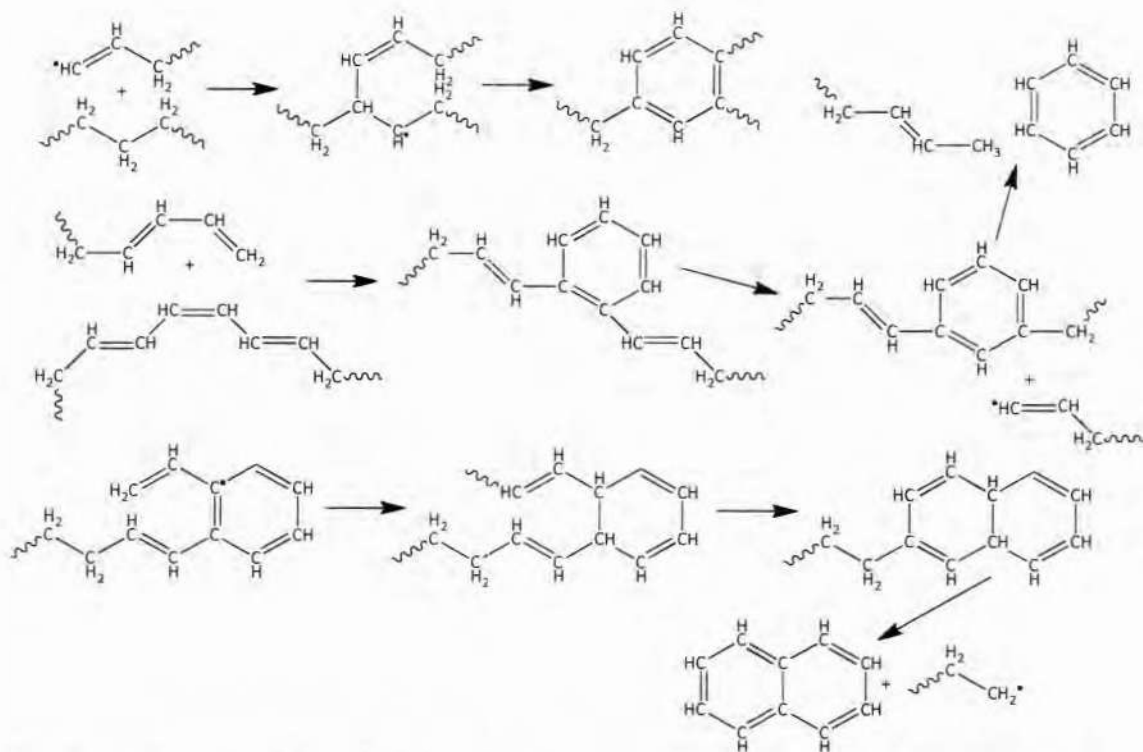
Μια πιθανή πηγή PAH είναι και η θερμική κατεργασία και η καύση πλαστικών που από χημικής δομής είναι πολυμερή. Ένα παράδειγμα των μηχανισμών σχηματισμού PAH από πολυμερή δίνεται στο Σχήμα 4.9, όπου απεικονίζεται ο σχηματισμός του πρώτου αρωματικού δακτυλίου και εν συνεχεία ο σχηματισμός των PAH.[70]

---

[68] Ki-Hyun Kim, Shamin Ara Jahan, Ehsanul Kabir, Richard J.C. Brown: "A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects", *Environment International*, **60**, (2013), pp. 71–80, doi:10.1016/j.envint.2013.07.019

[69] Khaiwal Ravindra, Ranjeet Sokhi, Rene Van Grieken: "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation", Atmospheric Environment, 42, (2008), pp. 2895-2921, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010

[70] A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi: "Thermal degradation of poly(vinyl chloride)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 2, (2003), pp. 519-553, doi:10.1016/S0165-2370(03)00024-X



Σχήμα 4.9. Μονοπάτια που οδηγούν σε σχηματισμό ναφθαλενίων μέσω διασταυρούμενης σύνδεσης από πολυμερή

Εκπομπές PAH έχουν σχετιστεί με την καύση και αποτέφρωση απορριμμάτων. Οι μονάδες αποτέφρωσης απορριμμάτων παραλαμβάνουν, προεπεξεργάζονται και αποτεφρώνουν καύσιμα από απορρίμματα. Τα βιομηχανικά και εργαστηριακά απορρίμματα με επικίνδυνες ιδιότητες απαιτούν συνήθως πρόσθετες διαδικασίες, όπως διαχωρισμό, δειγματοληψία και αξιολόγηση των παραμέτρων καύσης πριν από την καύση. Η αξιολόγηση βασικών παραμέτρων για τα καύσιμα από απορρίμματα, συμπεριλαμβανομένης της θερμογόνου δύναμης, της περιεκτικότητας σε υγρασία και άλλων χαρακτηριστικών, είναι ζωτικής σημασίας για την αποφυγή υπέρβασης των παραμέτρων των θαλάμων καύσης. Λόγω της μεγάλης ετερογένειας των καύσιμων από απορρίμματα, υιοθετούνται συγκεκριμένες διαδικασίες αποτέφρωσης. Αντίστοιχα, η σύσταση και οι συγκεντρώσεις των εκπεμπόμενων ρύπων διαφέρουν ανάλογα με τα απορρίμματα που αποτεφρώνονται. Μετά την καύση, τα στερεά απόβλητα, η ιλύς και τα καυσαέρια από τη διαδικασία αποτέφρωσης υφίστανται καθαρισμό και διαχείριση για την προστασία του περιβάλλοντος. [71]

Οι PAH που σχηματίζονται από την καύση απορριμμάτων είναι πυρογενείς, πράγμα που σημαίνει ότι εμφανίζονται στα προϊόντα καύσης από οργανικές ύλες. Ενώ οι εκπομπές PAH προκύπτουν κυρίως από πρωτογενείς διεργασίες καύσης, οι nitro-PAH (PAH που περιέχουν και νιτρική ομάδα – άζωτο κι έχουν ιδιαίτερη καρκινογόνο δράση) έχουν τρεις πηγές: πρωτογενή παραγωγή κατά την καύση, δευτερογενή παραγωγή κατά τον μετασχηματισμό των PAH στην ατμόσφαιρα και ετερογενείς μεταβολές που περιλαμβάνουν και αέρια και

71 Kenji Yasuda, Michimasa Takahashi: "The Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Municipal Solid Waste Incinerators during the Combustion Cycle", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **48**:5, (1998), pp. 441-447, doi:10.1080/10473289.1998.10463692

στερεή φάση (σωματίδια).[72,73] Σε μελέτη εκπομπών σωματιδίων και PAH από καύση ξύλου, επεξεργασμένου ξύλου και διαφόρων αστικών απορριμμάτων (πλαστικά), φάνηκε ότι οι εκπομπές σωματιδίων και PAH από τα απορρίμματα είναι κατά πολύ υψηλότερες από αυτές στην περίπτωση καύσης καθαρού ξύλου.[74]

Οι εκπομπές PAH δε σχετίζονται μόνο με την καύση συμβατικών καυσίμων αλλά και με την καύση βιομάζας που σε πολλές περιπτώσεις χαρακτηρίζεται ως πιο φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο (εκπομπές CO_2).[75] Εκπομπές PAH έχουν μετρηθεί (και ταυτοποιηθεί) στα καυσαέρια πλοίων. Αν και μετρήθηκαν υψηλότερες PAH από τους βοηθητικούς κινητήρες (ηλεκτρογεννήτριες) που λειτουργούν σε χαμηλό φορτίο κινητήρα κατά τη διάρκεια στάσεων στο λιμάνι, οι κύριοι κινητήρες παράγουν υψηλότερες εκπομπές ανά ώρα λόγω της μεγαλύτερης κατανάλωσης καυσίμου και του μεγαλύτερου όγκου καυσαερίων τους.[76] Αναφορά σε εκπομπές PAH υπάρχει και σε ελλιμενισμένα πλοία κατά τη λειτουργία των βοηθητικών κινητήρων που λειτουργούν με ελαφρύ καύσιμο (gasoil).[77]

4.1.5. Παρουσία Μονοαρωματικών Υδρογονανθράκων στο Έδαφος

Όπως προαναφέρθηκε, το ξυλόλιο είναι ένα μονοαρωματικός υδρογονάνθρακας που οι κύριες χρήσεις του είναι στη χημική βιομηχανία και ως συστατικό της βενζίνης. Επειδή το ξυλόλιο δεν είναι ένα συστατικό που μπορεί να θεωρηθεί ως φυσικό συστατικό που μπορεί να βρεθεί στο έδαφος, ο μόνος τρόπος να βρεθεί είναι μέσω κάποιας διαρροής ή εναπόθεσης. Σημειώνεται πως ενώ υπάρχουν πολλές εργασίες που αφορούν τη συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων (και ξυλολίου) σε υπόγεια νερά, δημοσιεύσεις με συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στο έδαφος ήταν πολύ λίγες.

Η αναφορά του Υπουργείου Υγείας των ΗΠΑ (U.S. Department of Health and Human Services) του 2007, δίνει στοιχεία κι εκτιμήσεις για τις εκπομπές ξυλολίου και κάποια στοιχεία σχετικά με τις μετρήσεις σε δείγματα εδάφους. Ως προς τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα, οι εκτιμώμενες απορρίψεις μικτών ξυλολίων, m- ξυλολίου, o- ξυλολίου και p- ξυλολίου ήταν 1,5 εκατομμύρια lb (700 t), 4.200 lb (1,9 t), 2.900 lb (1,3 t) και 8.900 lb (4,0 t), αντίστοιχα, στην ατμόσφαιρα από 2.794, 58, 67 και 39 εγχώριες μεταποιητικές και εγκαταστάσεις επεξεργασίας, αντίστοιχα, το 2004. Αυτές οι απελευθερώσεις αντιστοιχούσαν στο 4, 0,8, 0,4 και 0,6% των εκτιμώμενων συνολικών περιβαλλοντικών εκπομπών μικτών ξυλολίων, m- ξυλολίου, o- ξυλολίου και p- ξυλολίου, αντίστοιχα, από εγκαταστάσεις που υποχρεούνται να υποβάλλουν εκθέσεις στο TRI (TRI04 2006).

Επιπλέον 1,1 εκατομμύρια lb (510 t) μικτών ξυλολίων, 10.000 lb (4,6 t) m- ξυλόλιο, 25.000 lb (11,4 t) o- ξυλόλιο και 11.000 lb (4,8 t) p- ξυλόλιο, που αποτελούν περίπου το 3, 1,8, 3,7 και 0,7%, αντίστοιχα, των συνολικών περιβαλλοντικών εκπομπών, απελευθερώθηκαν μέσω υπόγειας έγχυσης.

---

[72] Benjamin A. Musa Bandowe, Hannah Meusel: "Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review", *Science of the Total Environment*, **581–582**, (2017), pp. 237-257, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.115

[73] Yen-Yi Lee, Yen-Kung Hsieh, Bo-Wun Huang, Justus Kavita Mutuku, Guo-Ping Chang-Chien, Shiwei Huang: " An Overview: PAH and Nitro-PAH Emission from the Stationary Sources and their Transformations in the Atmosphere", *Aerosol and Air Quality Research*, **22**, 7, (2022), 220164, doi:10.4209/aaqr.220164

[74] András Hoffer, Beatrix Jancsek-Turóczi, Ádám Tóth, Gyula Kiss, Anca Naghiu, Erika Andrea Levei, Luminita Marmureanu, Attila Machon, András Gelencsér: "Emission factors for PM10 and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from illegal burning of different types of municipal waste in households", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 24, (2020), pp. 16135-16144, doi:10.5194/acp-20-16135-2020

[75] H. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, P. Bai, K. Hayakawa, L. Zhang, N. Tang: "Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Open Burning and Stove Burning of Biomass: A Brief Review", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19**, (2022), 19, 3944, doi:10.3390 ijerph19073944

[76] D.A. Cooper: "Exhaust emissions from high speed passenger ferries", *Atmospheric Environment*, **35**, 24, (2001), pp. 4189-4200, doi:10.1016/S1352-2310(01)00192-3

[77] D.A. Cooper: "Exhaust emissions from ships at berth", *Atmospheric Environment*, **37**, 27, (2003), pp. 3817-3830, doi:10.1016/S1352-2310(03)00446-1

Το ξυλόλιο εντοπίστηκε σε δείγματα εδάφους και ιζήματος που συλλέχθηκαν σε 469 και 139 από τις 840 περιοχές επικίνδυνων αποβλήτων του καταλόγου NPL, αντίστοιχα, όπου ανιχνεύθηκε.

Όπως αναφέρεται στην αναφορά της EPA, στη βιβλιογραφία δεν υπήρχαν διαθέσιμες ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τις συνολικές διαφυγές ξυλολίου στο έδαφος. Το ατμοσφαιρικό ξυλόλιο μπορεί να φθάσει στο έδαφος είτε μέσω υγρής απόθεσης από βροχοπτώσεις είτε μέσω ξηρής απόθεσης υλικού προσροφημένου σε σωματίδια στον αέρα. Το ξυλόλιο μπορεί επίσης να φθάσει στο έδαφος από την εισαγωγή ανθρωπογενών αποβλήτων (π.χ. χώροι υγειονομικής ταφής) ή ως αποτέλεσμα τυχαίων διαφυγών (π.χ. διαρροές).

Το ξυλόλιο ανιχνεύθηκε μόνο σε 4 από τα 30 δείγματα ιζήματος που συλλέχθηκαν δίπλα σε συνδυασμένη υπερχείλιση εκροών αποχέτευσης κατά μήκος του ποταμού Passaic στο χαμηλότερο τμήμα του ποταμού Passaic στο New Jersey σε συγκεντρώσεις 15, 7, 6 και 5 μg/kg δηλαδή 0,016, 0,007, 0,006 και 0,005 mg/kg).

Παρόλο που υπάρχουν αναφορές στην έκπλυση ξυλολίου από χώρους διάθεσης αποβλήτων ως πηγή των επιπέδων ξυλολίου σε δείγματα υπόγειων υδάτων, υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία για πραγματικές μετρήσεις ξυλολίου στο έδαφος. Η ταχεία εξάτμιση αυτής της χημικής ουσίας καθιστά απίθανη την παρουσία του σε επιφανειακά εδάφη. Σύμφωνα με τα δεδομένα παρακολούθησης σε εθνικό επίπεδο στις ΗΠΑ για την περίοδο 1999-2005 από τη βάση δεδομένων STORET, το μικτό ξυλόλιο ανιχνεύθηκε σε 90 από τα 528 δείγματα εδάφους με διάμεση συγκέντρωση 0,038 mg/kg και εύρος διακύμανσης τιμών 0,001-190 mg/kg (δεν παρέχονται περισσότερα στοιχεία στη δημοσίευση).

Οι συγκεντρώσεις του ο- ξυλολίου και των m- και p- ξυλολίου κυμαίνονταν από <0,05 έως 3,2 ng/g (<0,00005 έως 0,0032 mg/kg) με μέση τιμή 0,89 ng/g (0,00089 mg/kg) και από 0,08 έως 5,2 ng/g (ppb) (μέσος όρος 1,4 ng/g [ppb]) σε δείγματα ιζήματος που συλλέχθηκαν από επτά ποτάμια και ένα λιμάνι που βρίσκονται στην περιφέρεια Niigata της Ιαπωνίας. Η συγκέντρωση ξυλολίου που μετρήθηκε σε υδροφόρο ορίζοντα από μια μολυσμένη με υδρογονάνθρακες περιοχή στη Νότια Καλιφόρνια ήταν 5.300 μg/kg (5,3 mg/kg), αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα εθνικά στοιχεία 1999-2005 των Η.Π.Α. δεδομένα παρακολούθησης από τη βάση δεδομένων STORET, ξυλόλιο ανιχνεύθηκε σε 14 από τα 165 ιζήματα δείγματα με διάμεση συγκέντρωση 0,087 mg/kg (0,001-41 mg/kg).[78]

Πέραν της αναφοράς της EPA, στη συνέχεια αναφέρονται στοιχεία από δημοσιεύσεις οι οποίες δίνουν στοιχεία για περιεκτικότητα ξυλολίου και άλλων μονοαρωματικών υδρογονανθράκων στο έδαφος.

Σε εργασία που αφορούσε μετρήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων σε περιοχή βιομηχανικού πάρκου της Ανατολικής Κίνας, έγιναν μετρήσεις σε επιφανειακά νερά, υπόγεια νερά και σε δείγματα εδάφους. Οι τιμές των ρύπων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ανά κατηγορία δείγματος δίνονται στον Πίνακα 4.3. Ρύποι της κατηγορίας BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια) απασχολούν λόγω της συχνής ανίχνευσης σε νερά, όπου η ευρεία χρήση προϊόντων πετρελαίου είναι η κύρια αιτία αυτού του προβλήματος. Στο πάρκο χημικής βιομηχανίας, βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλια ανιχνεύθηκαν σε όλες τις μήτρες, με το υψηλότερο επίεδο ανίχνευση στο έδαφος. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίου ήταν 6,6, 10,3 και 4,9 μg/kg, αντίστοιχα (0,0066, 0,0103 και 0,0049 mg/kg). Και οι τρεις εντοπίστηκαν στο έδαφος του πάρκου χημικής βιομηχανίας δίπλα στην τάφρο λυμάτων ή στο ποτάμι.

Η υψηλότερη συχνότητα ανίχνευσης του BTEX στο έδαφος μπορεί να οφείλεται στο σχετικά υψηλότερο σημείο βρασμού και στη χαμηλότερη διαλυτότητά του (τα σημείο βρασμού είναι 80–140 °C και η διαλυτότητα είναι <1,8 g/l στους 20 °C). Η συχνότητα ανίχνευσης m- και p-ξυλολίων και 1,2-διχλωροβενζολίου στο έδαφος έφτασε το 100%. Λόγω της υψηλότερης

[78] Toxicological Profile for Xylene, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007, https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp71.pdf

διαλυτότητας του χλωροφορμίου και του τετραχλωράνθρακα (η διαλυτότητα του χλωροφορμίου και του τετραχλωράνθρακα στους 20 °C είναι 8 και 0,8 g/l, αντίστοιχα), ανιχνεύθηκαν περισσότερο χλωροφόρμιο και τετραχλωράνθρακας στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα από ό,τι στο έδαφος. Αντίθετα, παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις m- και p-ξυλολίων και 1,2-διχλωροβενζολίου στο έδαφος (η διαλυτότητα του 1,2-διχλωροβενζολίου και του m-και p-ξυλολίου στους 20 °C είναι 0,13 και <0,1 g/l, αντίστοιχα). Η διαλυτότητα των πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να είναι ο κύριος παράγοντας που θα μπορούσε να επηρεάσει την κατανομή των πτητικών οργανικών ενώσεων στα επιφανειακά νερά, τα υπόγεια νερά και το έδαφος. Οι ερευνητές αναφέρουν πως αυτές οι ενώσεις BTEX εισήλθαν στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων από το πάρκο χημικής βιομηχανίας και προσροφήθηκαν στο έδαφος όταν μετανάστευσαν μαζί με τα λύματα/επιφανειακά ύδατα στην τάφρο λυμάτων ή στον ποταμό.[79]

Πίνακας 4.3. Δέκα πτητικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε αυξημένες συγκεντρώσεις στο βιομηχανικό πάρκο της Ανατολικής Κίνας

Επιφανειακά νερά		Υπόγεια νερά		Έδαφος	
Ρύποι	Συγκέντρωση (μg/l)	Ρύποι	Συγκέντρωση (μg/l)	Ρύποι	Συγκέντρωση (μg/kg)
Χλωροφόρμιο	2.370,0	Χλωροφόρμιο	185,0	Χλωροφόρμιο	96,1
1,2-διχλωροαιθάνιο	66,4	Τετραχλωράνθρακας	29,1	1,2-διχλωροβενζόλιο	65,8
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	66,4	1,2-διχλωροαιθάνιο	13,5	1,2-διχλωροαιθάνιο	14,7
Τετραχλωράνθρακας	20,8	1,1,2-τριχλωροαιθάνιο	3,8	Ναφθαλένιο	11,7
Μεθυλενο χλωρίδιο	5,5	Τριχλωροαιθένιο	3,3	m- και p- ξυλόλιο	10,9
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	3,4	1,2-διχλωροβενζόλιο	2,8	MTBE	10,5
1,2-διχλωροπροπάνιο	3,0	Τετραχλωροαιθένιο	2,3	Βενζόλιο	6,62
MTBE	2,7	Cis-1,2-διχλωροαιθυλένιο	1,7	1,3-διχλωροβενζόλιο	5,43
Βινυλοχλωρίδιο	1,7	1,2-διχλωροπρπάνιο	0,9	1,4-διχλωροβενζόλιο	5,43
1,1,2-τριχλωροαιθάνιο	0,6	1,3-διχλωροβενζόλιο	0,8	κ-βουτυλοβενζόλιο	4,55
Βενζόλιο	0,6	/	/	/	/

Σε εργασία σχετική με μέτρηση συγκέντρωσης, διασπορά και εποχικότητα αρωματικών υδρογονανθράκων σε βιομηχανικά πάρκα στο Δέλτα του ποταμού Yangtze στην Κίνα, αναφέρονται συγκεντρώσεις ξυλολίου στην περιοχή 0,27 – 362 ng/g (0,00027 – 0,362 mg/kg) τη χειμερινή περίοδο και 0,14 – 139 ng/g (0,00014 – 0,139 mg/kg) τη θερινή περίοδο. Όπως αναφέρεται στην εργασία, οι δειγματοληψίες αφορούσαν συνολικά 33 βιομηχανικά πάρκα, συμπεριλαμβανομένων 15 πάρκων χημικών βιομηχανιών (CP), 10 φαρμακευτικά πάρκα (PP) και 8 πάρκα ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (EPs), που επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικές περιοχές δειγματοληψίας. Με βάση τον αριθμό των τυπικών εταιρειών στο βιομηχανικό πάρκο, επιλέχθηκαν 4 – 8 περιοχές δειγματοληψίας σε κάθε βιομηχανικό πάρκο, ώστε να αντικατοπτρίζεται η πραγματική εμφάνιση των αρωματικών υδρογονανθράκων στην εν λόγω ζώνη. Οι θέσεις δειγματοληψίας επιλέχθηκαν σε απόσταση 1 – 5 km από τα όρια της επιχείρησης και προς την κατεύθυνση του ανέμου των επικρατούντων τοπικών ανέμων. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας συλλέχθηκαν πέντε διακριτά υποδείγματα και αναμείχθηκαν για να σχηματίσουν ένα ομοιογενές δείγμα εδάφους. Συνολικά, 186 επιφανειακά δείγματα εδάφους (0 – 15 cm) συλλέχθηκαν το χειμώνα (Δεκέμβριος) του 2021 και το καλοκαίρι (Ιούλιος) του 2022, αντίστοιχα. Στην εργασία αυτή συλλέχθηκαν δείγματα όχι μόνο από βιομηχανικές αλλά και από αστικές και αγροτικές περιοχές. Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε όλες τις κατηγορίες εδαφών, με τις υψηλότερες

[79] Benhua Liu, Liang Chen, Linxian Huang, Yongseng Wang and Yuehua Li: "Distribution of volatile organic compounds (VOCs) in surface water, soil, and groundwater within a chemical industry park in Eastern China", *Water Science & Technology*, **71**,2, (2015), pp. 259-267, doi:10.2166/wst.2014.499

συγκεντρώσεις να βρέθηκαν σε εδάφη βιομηχανικών περιοχών. Όλες οι μετρήσεις δίνονται στον Πίνακα 4.4.[80]

Πίνακας 4.4. Τιμές μονοαρωματικών υδρογονανθράκων (ng/g) στο έδαφος βιομηχανικών πάρκων στο Δέλτα του ποταμού Yangtze στην Κίνα

Ενώσεις	Χειμώνας					Καλοκαίρι				
	DF[a] (%)	Μέσος Όρος ± SD[b]	Διάμεσος	Εύρος[c]	CV[c]	DF (%)	Μέσος Όρος ± SD	Διάμεσος	Εύρος	CV
Βενζόλιο	100	87,3 ± 89,9	52,4	2,81–320	1,03	100	50,7 ± 46,7	32,9	1,87–169	0,92
Τολουόλιο	100	145 ± 222	54,6	1,92–878	1,53	100	78,4 ± 122	35,6	1,17–583	1,56
Χλωροβενζόλιο	48,5	2,96 ± 4,32	2,75	ND[d]-8,32	1,46	48,5	2,78 ± 3,91	1,25	ND-6,83	1,41
Αιθυλοβενζόλιο	93,9	14,6 ± 22,8	8,49	0,50–129	1,56	93,9	7,16 ± 13,9	3,25	0,32–76,9	1,94
Ξυλόλιο	100	24,1 ± 68,8	4,07	0,27–362	2,85	100	10,3 ± 27,3	1,87	0,14–139	2,65
Στυρένιο	90,9	9,38 ± 17,1	3,29	ND-93,0	1,82	90,9	6,05 ± 10,3	3,21	0,32–58,0	1,70
Ισοπροπυλο βενζόλιο	21,2	1,23 ± 3,84	NC[e]	ND-23,8	3,12	21,2	0,95 ± 3,66	NC	ND-22,7	3,85
Βρωμοβενζόλιο	24,2	1,87 ± 4,62	NC	ND-30,4	2,47	30,3	1,09 ± 3,93	NC	ND-21,1	3,61
κ-προπυλο-βενζόλιο	24,2	2,35 ± 3,87	NC	ND-31,3	1,65	24,2	2,46 ± 3,93	NC	ND-25,3	2,69
2-χλωρο ισοπρο-πυλο βενζόλιο	24,2	3,93 ± 5,42	NC	ND-43,8	1,38-	24,2	3,85 ± 6,32	NC	ND-40,3	2,22
4- χλωρο ισοπρο-πυλο βενζόλιο	0,00	NC	NC	ND	NC	0,00	NC	NC	ND	NC
1,3,5-τριμεθυλο βενζόλιο	24,2	2,63 ± 6,21	NC	ND-33,2	2,36	24,2	2,27 ± 5,34	NC	ND-25,1	4,21
t-βουτυλο βενζόλιο	0,00	NC	NC	ND	NC	0,00	NC	NC	ND	NC
1,2,4-τριμεθυλο βενζόλιο	30,3	1,25 ± 3,21	NC	ND-30,7	2,57	30,3	1,85 ± 3,74	NC	ND-31,7	4,38
s-βουτυλο βενζόλιο	18,2	1,03 ± 2,98	NC	ND-22,5	2,89	18,2	0,97 ± 2,20	NC	ND-19,1	4,71
1,3- διχλωρο βενζόλιο	18,2	1,35 ± 1,89	NC	ND-12,6	1,40	18,2	0,17 ± 0,48	NC	ND-2,49	2,83
1,4- διχλωρο βενζόλιο	30,3	0,43 ± 0,84	NC	ND-2,87	1,95	27,2	0,19 ± 0,46	NC	ND-2,23	2,46
4-ισοπροπυλο τολουόλιο	45,5	4,18 ± 8,53	NC	ND-47,3	2,04	45,5	4,20 ± 9,83	NC	ND-49,4	2,34
1,2- διχλωρο βενζόλιο	0,00	NC	NC	ND	NC	0,00	NC	NC	ND	NC
κ-βουτυλο βενζόλιο	18,2	0,54 ± 1,85	NC	ND-4,64	3,43	18,2	0,32 ± 0,92	NC	ND-4,58	2,87
1,2,4-τριχλωρο βενζόλιο	27,2	0,12 ± 0,35	NC	ND-1,95	2,92	27,2	0,07 ± 0,27	NC	ND-1,31	3,90
1,2,3- τριχλωρο βενζόλιο	15,5	0,21 ± 0,57	NC	ND-1,58	2,71	15,5	0,10 ± 0,34	NC	ND-1,43	3,34
Σύνολο Μονοα-αρωματικών	100	304 ± 261	135	30,9–1536	1,30	100	174 ± 187	87,9	16,3–931	1,13

a DF: συχνότητα ανίχνευσης
b SD: τυπική απόκλιση
c CV: συντελεστής διακύμανσης
d ND: δεν ανιχνεύθηκε (κάτω από το όριο ανίχνευσης)
e NC: δεν υπολογίστηκε

Σε εργασία σχετική με την κατανομή και διασπορά μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε διάφορες αγροτικές περιοχές της Κίνας κατά τα έτη 2013 και 2016 αναφέρονται συνολικές

80 Haibao Zhu, Yuanchen Chen, Zheng Ruan, Jiahong Wang, Danhua Liu, Han Wang, Meirong Zhao: "Occurrence, seasonal variations, distribution patterns, and risk assessment of volatile monoaromatic hydrocarbons in soils of industrial parks in Yangtze River Delta, China", *Science of the Total Environment*, **892**, (2023), 164511, doi:10.1016/j.scitotenv.2023.164511

τιμές μονοαρωματικών υδρογονανθράκων έως 375 ng/g (0,375 mg/kg) ξηρού βάρους, με διάμεση τιμή 37,5 ng/g (0,0375 mg/kg) για το 2013, ενώ για το 2016 η διάμεση συγκέντρωση των δειγμάτων ήταν 34,4 ng/g (0,034 mg/kg), με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν έως και 569 ng/g (0,569 mg/kg). Οι αντίστοιχες τιμές ξυλολίου ήταν 47,9 ng/g (0,0479 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 4,52 ng/g (0,00452 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 21,5 ng/g (0,0215 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 2,81 ng/g (0,00281 mg/kg) για το o- ξυλόλιο το 2013. Οι αντίστοιχες τιμές για το 2016 ήταν 94,8 ng/g (0,0948 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 10,9 ng/g (0,0109 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 49 ng/g (0,049 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 8,92 ng/g (0,00892 mg/kg) για το o- ξυλόλιο. Οι τιμές δίνονται στον Πίνακα 4.5. Οι διαφορές στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων αποδίδονται στις τοπογραφικές διαφοροποιήσεις και στις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν ανά περιοχή.

Πίνακας 4.5. Κατανομή των επιφανειακών επιπέδων BTEX σε αγροτικές περιοχές της Κίνας σε σχέση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους

	N	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλο-βενζόλιο	m, p-ξυλόλιο	o- ξυλόλιο	Στυρένιο	Σύνολο
Οργανικό Υλικό (g/kg)								
≤17	62	7,69 ± 12,1	18,4 ± 34,4	4,89 ± 5,83	5,52 ± 9,84	4,51 ± 6,92	1,93 ± 2,40	43,2 ± 50,7
17–25	78	10,4 ± 20,8	18,3 ± 25,8	8,92 ± 13,4	7,94 ± 9,27	6,02 ± 7,30	4,56 ± 15,6	56,4 ± 73,8
N25	87	15,8 ± 23,5	26,1 ± 34,8	8,99 ± 9,70	8,93 ± 12,6	6,44 ± 7,92	3,02 ± 3,24	69,5 ± 73,7
F test[a]		0,044*	0,205	0,034*	0,010*	0,039*	0,258	0,022*
PH								
≤7	99	9,20 ± 12,6	21,5 ± 30,1	7,99 ± 10,4	7,25 ± 11,8	5,44 ± 7,39	2,43 ± 2,82	54,1 ± 59,8
N7	128	13,7 ± 24,4	21,2 ± 33,5	7,76 ± 10,5	8,00 ± 10,0	6,03 ± 7,54	3,89 ± 12,4	60,8 ± 75,0
t-test[b]		0,076	0,940	0,871	0,604	0,557	0,252	0,470
Υψόμετρο (m)								
≤500	160	9,03 ± 13,7	18,6 ± 29,8	6,97 ± 9,15	7,59 ± 11,6	5,59 ± 7,51	2,48 ± 2,78	50,6 ± 58,0
N500	67	18,0 ± 29,7	27,4 ± 35,9	9,91 ± 12,9	7,90 ± 8,68	6,29 ± 7,35	5,07 ± 16,8	74,8 ± 87,2
t-test[b]		0,002**	0,049*	0,053	0,848	0,515	0,061	0,015*
Θερμοκρασία (°C)								
≤8	96	15,9 ± 26,8	23,5 ± 37,4	8,23 ± 11,4	7,60 ± 8,74	5,60 ± 6,48	4,87 ± 14,1	65,9 ± 83,4
8–16	85	10,2 ± 14,0	20,1 ± 27,3	7,67 ± 9,77	7,65 ± 13,5	5,99 ± 8,76	1,93 ± 2,33	53,8 ± 58,2
N16-	46	5,42 ± 8,50	18,5 ± 26,9	7,32 ± 9,85	7,93 ± 9,49	5,84 ± 6,87	2,24 ± 2,77	47,7 ± 47,8
F test[a]		0,010**	0,625	0,875	0,985	0,937	0,082	0,274
Βροχόπτωση (mm)								
≤800	34	23,6 ± 27,4	31,7 ± 47,60	10,8 ± 12,0	10,1 ± 17,1	6,33 ± 8,49	4,58 ± 3,13	87,2 ± 94,9
800–1600	88	10,6 ± 22,1	18,6 ± 31,6	7,27 ± 11,4	6,55 ± 8,02	4,88 ± 6,54	4,59 ± 14,7	52,7 ± 75,5
N1600	105	8,75 ± 13,5	20,0 ± 24,9	7,34 ± 8,92	7,86 ± 10,3	6,39 ± 7,80	1,69 ± 2,28	52,5 ± 47,8
F test[a]		0,001**	0,109	0,186	0,265	0,399	0,072	0,025*

[a] Μονόδρομη ανάλυση ANOVA

[b] t-test ανεξάρτητων δειγμάτων

* $p < 0,05$

** $p < 0,01$

Η συσσώρευση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον, ιδιαίτερα των πιο πτητικών, θα μπορούσε να ενισχυθεί σε τοποθεσίες με υψηλότερα υψόμετρα και χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω της μεταφοράς μέσω της ατμόσφαιρας από σχετικά θερμές περιοχές προέλευσης και συμπύκνωσης σε ψυχρότερες, μεγαλύτερου γεωγραφικού πλάτους περιοχές. Οι συγκεντρώσεις βενζολίου, τολουολίου και συνολικών BTEX ήταν σημαντικά υψηλότερες στις ορεινές περιοχές (υψόμετρο >500 m) από εκείνες στην πεδιάδα (υψόμετρο ≤500 m) σε επίπεδα 0,01. Περαιτέρω, υπήρξε σημαντική αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης βενζολίου και της ετήσιας μέσης θερμοκρασίας με συντελεστή συσχέτισης με τιμή p 0,01. Η υγρή απόθεση θεωρείται ένας άλλος μηχανισμός μεταφοράς που επηρεάζει την κατανομή

Πίνακας 4.6. Συγκεντρώσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων (mg/kg) και φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους στα σημεία δειγματοληψίας (Δέλτα Νίγηρα, Νιγηρία)

Σημείο	Βάθος (cm)	Οργανικός Άνθρακας TOC (%)	Αγωγιμότητα (μs/cm)	pH	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλο βενζόλιο	ο- ξυλόλιο	p- ξυλόλιο	Σύνολο
SS1	0-15	0,51	83,6	6,7	ND	ND	ND	ND	ND	0
	15-30	0,42	52,7	6,3	0,142	0,312	0,104	0,052	0,03	0,64
	30-45	0,39	43,5	5,2	0,012	0,052	0,166	0,28	0,114	0,624
SS 2	0-15	2,5	53,7	6,2	0,01	0,008	0,024	0,004	0,016	0,062
	15-30	1,96	50,2	6,3	ND	0,002	0,006	0,002	0,004	0,014
	30-45	1,8	39,6	4,6	0,026	0,078	0,042	0,36	0,018	0,524
SS 3	0-15	2,55	123	5,8	ND	0,002	0,002	0,002	0,002	0,008
	15-30	2,19	78,9	4,7	0,002	0,01	0,024	0,006	0,006	0,048
	30-45	1,66	53,1	4,3	0,002	0,002	0,014	0,012	0,01	0,04
SS 4	0-15	1,26	63,3	5,6	ND	0,004	0,004	0,01	0,004	0,022
	15-30	1,23	48,4	5,3	0,018	0,016	0,018	0,002	0,06	0,114
	30-45	1,04	47,6	4,9	0,016	0,052	0,002	0,01	0,028	0,108
SS 5	0-15	2,22	42,3	6,4	ND	0,002	0,014	0,02	0,004	0,04
	15-30	1,54	38,4	5,6	ND	0,002	0,002	0,002	0,002	0,008
	30-45	1,43	40,3	5,7	0,044	0,002	0,122	0,036	0,012	0,216
SS 6	0-15	4,55	39,8	4,7	ND	0,002	0,006	0,008	0,01	0,026
	15-30	3,84	39,6	4,4	0,016	0,002	0,006	0,004	0,016	0,044
	30-45	3,23	32,5	4,3	ND	0,004	0,01	0,008	0,006	0,028
SS 7	0-15	2,58	76,2	6,3	0,002	0,018	0,352	0,034	0,24	0,646
	15-30	2,24	59,6	6,5	0,048	0,012	0,164	0,036	0,012	0,272
	30-45	1,99	54,6	5,1	0,004	0,016	0,018	0,012	0,006	0,056
SS 8	0-15	1,8	66,7	4,9	0,022	0,064	0,196	0,266	0,134	0,682
	15-30	1,6	43,1	4,2	ND	0,03	0,024	0,03	0,016	0,1
	30-45	1,4	42,3	4,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SS9	0-15	0,87	96,2	7,6	0,016	0,35	0,702	0,23	0,108	1,406
	15-30	0,59	66,5	6,4	0,028	0,219	0,424	0,115	0,157	0,943
	30-45	0,48	49,8	6,3	0,031	0,264	0,314	0,272	0,261	1,141
SS10	0-15	2,83	106	6,4	0,04	0,088	0,146	ND	0,206	0,48
	15-30	2,64	81,3	5,9	0,033	0,308	0,204	0,428	0,365	1,338
	30-45	2,47	89,4	5,1	0,026	0,227	0,778	0,589	0,292	1,911
SS11	0-15	3,56	48,9	5,8	0,038	0,156	0,102	0,266	0,006	0,568
	15-30	3,34	42,3	4,7	0,019	0,145	1,351	0,749	0,219	2,483
	30-45	3,09	28,6	4,3	0,018	0,206	0,881	0,433	0,141	1,678
SS12	0-15	2,92	56,6	6,2	0,028	0,46	0,306	0,59	0,724	2,108
	15-30	2,69	38,2	5,7	0,017	0,266	0,411	0,116	0,063	0,873
	30-45	2,64	33,3	5,3	0,026	0,27	0,319	0,206	0,264	1,084
SS13	0-15	3,00	63,5	5,6	0,016	0,13	1,174	0,952	0,24	2,512
	15-30	2,53	58,9	5	0,034	0,274	0,226	0,295	0,465	1,294
	30-45	2,19	50,3	4,5	0,031	0,209	0,432	0,452	0,294	1,417
SS14	0-15	1,43	57,8	6,8	0,022	0,16	1,528	0,546	0,198	2,454
	15-30	1,15	39,7	6,4	0,027	0,143	0,638	0,609	0,123	1,54
	30-45	0,98	31,2	6,2	0,022	0,15	0,643	0,543	0,126	1,483
SS15	0-15	4,21	57,6	5,7	0,018	0,182	0,12	0,002	0,018	0,34
	15-30	3,79	44,7	5,3	0,017	0,156	0,647	0,477	0,129	1,426
	30-45	3,39	46,4	5,1	0,023	0,188	0,536	0,296	0,143	1,185

των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον). Σε αυτή τη μελέτη, μόνο το βενζόλιο βρέθηκε να συσχετίζεται σημαντικά αρνητικά με την ετήσια βροχόπτωση ($p = 0,008$). Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να εξηγηθεί από τη διαλυτότητα αυτής της ένωσης. Μεταξύ της ομάδας BTEX, το βενζόλιο εμφανίζει την υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα (περίπου 1,7 g/l στους 25 °C). Έτσι, τα μοτίβα των βροχοπτώσεων ενδέχεται να διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη διάχυση και το μετασχηματισμό του βενζολίου. Η διαλυτότητα του τολουολίου, του αιθυλοβενζολίου, του

ξυλολίου και του στυρενίου είναι 0,53, 0,2, 0,11 και 0,125 g/l νερού στους 25 °C, αντίστοιχα. Η υγρή εναπόθεση μπορεί να μην παίζει σημαντικό ρόλο στη διάχυση αυτών των ρύπων.[81]
Σε άλλη εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε περιοχή προβλήτας πετρελαιοειδών που στην περιοχή του Δέλτα του ποταμού Νίγηρα στη Νιγηρία. Το πεδίο μετρήσεων αφορά αστικό οικισμό με μέσο πληθυσμό 150.000 ανθρώπους. Στην περιοχή υπάρχουν δεξαμενές χωρητικότητας πάνω από 300.000.000 λίτρα προϊόντων πετρελαίου που ανήκουν σε διαφορετικές εταιρίες εμπορίας πετρελαίου. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη σε κάθε σημείο στην περιοχή της προβλήτας φορτοεκφόρτωσης πετρελαιοειδών. Τα επίπεδα ξυλολίου που μετρήθηκαν ήταν στην περιοχή 0 – 1.528 μg/kg (0 – 1,528 mg/kg), ενώ των συνολικών BTEX στην περιοχή 0 – 2.483 μg/kg (0 – 2,483 mg/kg). Παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις και σε σχέση με το βάθος δειγματοληψίας. Οι τιμές δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.6. Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων έδειξε ότι δεν υπήρχε σημαντική διακύμανση στα επίπεδα των τιμών των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε σχέση με το βάθος δειγματοληψίας και ότι δεν υπήρχε σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων ολικού οργανικού άνθρακα και συνολικών μονοαρωματικών υδρογονανθράκων αντίστοιχα. Η εκτίμηση για την προέλευση των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων ήταν διαρροές καυσίμων, χρήση διαλυτών και χρωμάτων και οι εκπομπές σωματιδίων από τη χρήση βενζίνης και ντήζελ στην περιοχή της προβλήτας πετρελαιοειδών.[82]
Τον Μάιο του 2008, σημειώθηκε έκρηξη στο Ijegun, ένα προάστιο στο Λάγος της Νιγηρίας, όταν οι εργάτες κατασκευής κατέστρεψαν κατά λάθος αγωγό της Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC) που μετέφερε προϊόντα πετρελαίου. Η διαρροή είχε ως αποτέλεσμα τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων των πηγαδιών, με συστατικά βενζίνης, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (BTEX) και προκάλεσε ανησυχία για την έκθεση των κατοίκων που χρησιμοποιούν αυτό το νερό. Η έκρηξη οδήγησε επίσης σε καταστροφική πυρκαγιά προκαλώντας ανθρώπινες απώλειες μεγάλες καταστροφές κατά μήκος του αγωγού. Για λόγους ελέγχου της ποιότητας των υπογείων υδάτων πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες νερού και εδαφών για έλεγχο περιεκτικότητας σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Συλλέχθηκαν 19 δείγματα εδάφους γύρω από την πληγείσα περιοχή του σταθμού αναφοράς από βάθος 0 έως 15 cm και 15 έως 30 cm, σε αποστάσεις 50 m έως 300 m από το χώρο του συμβάντος. Ελήφθησαν δείγματα δύο χρονιές (2009 και 2010) σε υγρή και ξηρή περίοδο για να φανούν πιθανές διαφοροποιήσεις. Το επίπεδο υδρογονανθράκων στο σταθμό ελέγχου ήταν 44,61 mg/l, το οποίο ήταν σημαντικά υψηλότερο από τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από ζώνες ανάσχεσης 50 και 100 μέτρων κατά την υγρή περίοδο του 2009. Ο κύριος συντελεστής των ολικών υδρογονανθράκων στο σταθμό ελέγχου ήταν πιθανότατα οι εκπομπές οχημάτων, επειδή ο σταθμός βρίσκεται κατά μήκος ενός πολυσύχναστου δρόμου. Η στατιστική σύγκριση από την ανάλυση ANOVA των συγκεντρώσεων ολικών υδρογονανθράκων σε δείγματα εδάφους από τις τοποθεσίες δειγματοληψίας έδειξε ότι υπήρχε σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) στη μετρούμενη συγκέντρωση ολικών υδρογονανθράκων μεταξύ κάθε περιόδου (ξηρής και υγρής) και μεταξύ των ετών 2009 και 2010. Γενικά, οι τιμές ολικών υδρογονανθράκων για ξηρές περιόδους ήταν σημαντικά υψηλότερες ($p < 0,05$) από τις τιμές για υγρές περιόδους, λόγω αραίωσης κατά την υγρή περίοδο. Οι μέσες συγκεντρώσεις ενώσεων BTEX σε δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από σταθμούς σε διαφορετικές ζώνες ελέγχου μακριά από το σημείο έκρηξης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν εντός των ζωνών ελέγχου των 100 και 150 μέτρων είχαν σημαντικά υψηλότερες

81 Chenye Xu, Xinmeng Lin, Shanshan Yin, Kai Liu, Weiping Liu: "Spatio-vertical characterization of the BTEXS group of VOCs in Chinese agricultural soils", *Science of The Total Environment*, **694**, (2019), 133631, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133631

82 Onoriode O. Emoyan: "Occurrence and Exposure Risk of Mono-Aromatic Hydrocarbons in Selected Petroleum Product Jetty Impacted Soils from the Niger Delta, Nigeria", *Egyptian Journal of Chemistry*, **64**, (2021), pp. 2567-2578, doi:10.21608/EJCHEM.2021.40450.2821

συγκεντρώσεις για όλες τις μονοαρωματικές ενώσεις. Οι τιμές για το ξυλόλιο (408,41–1.167,84 μg/kg) ήταν πάνω από τα όρια ασφαλείας για τη ρύπανση του εδάφους (50 μg/kg), όπως ορίζεται στο EGASPIN (Environmental Guidelines and Standards for the Petroleum Industry In Nigeria) ως τιμές-στόχοι για τα BTEX.[83]

Πίνακας 4.7. Μέσες συγκεντρώσεις ενώσεων BTEX σε δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από σταθμούς σε διαφορετικές ζώνες προστασίας μακριά από το σημείο έκρηξης το 2009

Ζώνες από το συμβάν (m)	Βενζόλιο (μg/kg)	Τολουόλιο (μg/kg)	Αιθυλοβενζόλιο (μg/kg)	Ξυλόλιο (μg/kg)	BTEX (σύνολο)
100	0,03	0,46	2,57	1.020,12	1.023,17
150	0,04	0,77	7,49	1.167,84	1.176,12
200	0,02	0,51	0,15	783,69	784,38
250	0,15	0,39	0,12	408,41	409,07

Μια άλλη κατηγορία εδαφών στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων αποτελούν τα ιζήματα. Σε δείγματα ιζημάτων από τους ποταμούς Μοράβα και Δούναβη στη Σλοβακία, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων από 0,08 έως 290 μg/kg (0,0008 έως 0,290 mg/kg) υγρού δείγματος ιζήματος. Οι μετρήσεις ξυλολίου ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, με μέγιστο τα 1,53 μg/kg (0,00153 mg/kg).[84] Σε δείγματα ιζημάτων παραθαλάσσιων λιμνοθαλασσών από την περιοχή στην περιοχή του Κόλπου Ξηρού (Saros Bay στα τουρκικά, ο κόλπος πριν τη χερσόνησο της Καλλίπολης), οι συγκεντρώσεις είχαν διακύμανση από 0 έως 244, 6 μg/kg (0 έως 0,2446 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 0 – 17,1 μg/kg (0 – 0,0171 mg/kg) για το o- ξυλόλιο. Στη βιβλιογραφία της συγκεκριμένης εργασίας αναφέρονται συγκεντρώσεις σε ιζήματα από το νοτιοανατολικό Μεξικό στην περιοχή 205 – 3640 μg/kg (0,205 – 4,640 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 110 – 2940 μg/kg (0,110 – 2,040 mg/kg) για το o- ξυλόλιο, σε ιζήματα από τους ποταμούς Sava και Bosna στην Κροατία 1652 μg/kg (1,652 mg/kg) για το συνολικό ξυλόλιο, και σε ιζήματα από τη λιμνοθάλασσα Karavasta στην Αλβανία 1640 μg/kg (1,640 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 45 μg/kg (0,110 – 2,040 mg/kg) για το o- ξυλόλιο.[85]

4.1.6. Μετακίνηση Ξυλολίου στο Έδαφος

Το ξυλόλιο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους μπορεί να μετακινηθεί μέσω του εδάφους και να εισέλθει σε υπόγεια νερά (υδροφόρος ορίζοντας). Το ξυλόλιο μπορεί να παραμείνει στα υπόγεια νερά για αρκετούς μήνες πριν τελικά διασπαστεί από μικροοργανισμούς. Εάν εισέλθει στο έδαφος μεγάλη ποσότητα ξυλολίου από τυχαία διαρροή, από ένα χώρο επικίνδυνων αποβλήτων ή από χώρο διαχείρισης απορριμμάτων, μπορεί να διαπεράσει το έδαφος και να μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα και πιθανές πηγές πόσιμου νερού.
Το ξυλόλιο (οι τρεις ισομερείς μορφές) απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κυρίως ως διαφυγούσες εκπομπές από βιομηχανικές πηγές (π.χ., διυλιστήρια πετρελαίου, χημικές βιομηχανίες), στα καυσαέρια των αυτοκινήτων και μέσω εξάτμισης από τη χρήση τους ως διαλύτες. Οι διαφυγές στις υδάτινες οδούς και οι διαρροές στο έδαφος προκύπτουν κυρίως από τη χρήση, την αποθήκευση και τη μεταφορά των προϊόντων πετρελαίου και τη διάθεση αποβλήτων. Όταν απελευθερώνεται ξυλόλιο στο έδαφος ή στα επιφανειακά νερά, είναι αναμενόμενο να εξατμιστεί στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, με βάση την κινητικότητα αυτών των

[83] Victoria Funmilayo Doherty, Adebayo Akeem Otitoloju: " Monitoring of soil and groundwater contamination following a pipeline explosion and petroleum product spillage in Ijegun, Lagos Nigeria", Environmental Monitoring and Assessment, 185, (2013), pp. 4159–4170, doi:10.1007/s10661-012-2858-8

[84] Hussain Al-Rekabi, Ladislav Soják, Milan Kminiak: "Volatile organic compounds in water and sediment from the Morava and the Danube Rivers (Slovakia) using purge and trap injection and gas chromatography", *Water, Air, & Soil Pollution*, **81**(1-2), (1995), pp. 193 – 200, doi:10.1007/BF00477265

[85] Selma Ünlü, Bedri Alpar: "Evaluation of sediment contamination by monoaromatic hydrocarbons in the coastal lagoons of Gulf of Saros, NE Aegean Sea", Marine Pollution Bulletin, **118**,1–2, (May 2017), pp. 442-446, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.033

ουσιών στο έδαφος, το ξυλόλιο μπορεί επίσης να μετακινηθεί σε υπόγεια νερά, όπου μπορεί να παραμείνει για αρκετούς μήνες.
Το ξυλόλιο μετασχηματίζεται γρήγορα στην τροπόσφαιρα, όπου η φωτοοξείδωση από ρίζες υδροξυλίου είναι η κυρίαρχη διαδικασία. Το ξυλόλιο είναι σταθερό στην υδρόλυση και την οξείδωση στο υδάτινο περιβάλλον, αλλά αναμένεται να υποστεί βιοαποικοδόμηση. Ωστόσο, με βάση την πτητικότητα του ξυλολίου, η βιομετατροπή της ουσίας αυτής στα επιφανειακά ύδατα δεν αναμένεται να ανταγωνίζεται την εξάτμισή της στον αέρα. Το ξυλόλιο αναμένεται επίσης να εξατμιστεί από την επιφάνεια του εδάφους. Η βιοαποικοδόμηση είναι μια σημαντική διαδικασία στα υπόγεια εδάφη και στα υπόγεια ύδατα όπου η εξάτμιση παρεμποδίζεται. Το ξυλόλιο δεν αναμένεται να προσροφηθεί ισχυρά στο έδαφος- ωστόσο, η προσρόφηση στο έδαφος αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Έχει βρεθεί ότι το ξυλόλιο βιοσυσσωρεύεται σε πολύ μέτρια επίπεδα (π.χ. συντελεστές βιοσυγκέντρωσης <100) και δεν έχει παρατηρηθεί βιομεγέθυνση της τροφικής αλυσίδας.[86]
Όταν εγχύθηκε ξυλόλιο σε βάθος εφαρμογής 7,2 cm (2,9 in) ή λιγότερο, σε έδαφος με αργιλώδη υφή και περιεκτικότητα σε υγρασία που κυμαινόταν από 0,15 έως 0,26 kg/kg, 1-4% εξατμίστηκε, 0,5-35% εκπλύθηκε, 50-85% αποικοδομήθηκε και 6-12% παρέμεινε μετά από περίπου 80 ημέρες στο έδαφος. Το μεγαλύτερο μέρος της παρατηρούμενης εξάτμισης συνέβη αμέσως μετά την έγχυση. Ένα μεγαλύτερο ποσοστό ξυλολίου εξατμίστηκε αρχικά όταν εφαρμόστηκε σε υγρό έδαφος σε σύγκριση με το ξηρό έδαφος. Ωστόσο, μετά την αρχική κατακράτηση στο ξηρό έδαφος, υπήρχε λιγότερη υγρασία για να εγκλωβίσει το υπόγειο έδαφος και να εμποδίσει τη μετέπειτα εξάτμιση ή αποικοδόμησή του. Το ξυλόλιο που παρέμεινε στο υγρό έδαφος μετά την αρχική εξάτμιση εμποδίστηκε στη συνέχεια από την υγρασία και ήταν λιγότερο ικανό να εξατμιστεί ή να αποικοδομηθεί. Ως εκ τούτου, το ξυλόλιο αναμένεται να εξατμίζεται ταχύτερα όταν διαρρέεται σε υγρό έδαφος από ό,τι όταν διαρρέεται σε ξηρό έδαφος- ωστόσο, η απομάκρυνση αναμένεται να είναι πιο πλήρης στο ξηρό έδαφος μετά την αρχική περίοδο κατακράτησης.[87] Αναφορικά με την έκπλυση του ξυλολίου από το έδαφος από το νερό της βροχής, τα προσομοιωτικά πειράματα έδειξαν ότι το ξυλόλιο εκπλύθηκε στο κάτω μέρος της στήλης από το βρόχινο νερό σε pH 6,0, αλλά συσσωρεύτηκε στη μέση όταν το pH ήταν στο 3,5. Η οξύτητα της βροχής εμποδίζει την έκπλυση, πιθανώς επειδή το ξυλόλιο δεν μπορεί να μεταφερθεί από τα σωματίδια της οργανικής ύλης όταν η οργανική ύλη είναι δύσκολο να διαλυθεί στο νερό σε χαμηλό pH. Σε σχέση δε με την ένταση της βροχής, το p-ξυλόλιο που απελευθερώθηκε αυξήθηκε από 17,7 σε 26,0% όταν η ένταση της βροχόπτωσης που προσομοιώθηκε αυξήθηκε από 10 σε 20 mm/h. Η αντίστοιχη αύξηση για το m-ξυλόλιο ήταν από 18,3 σε 26,8% και για το o-ξυλόλιο από 26,7 σε 35,7%. Επειδή η περιεκτικότητα του νερού στο έδαφος αυξάνεται με πιο έντονες βροχοπτώσεις, αυτό μπορεί να ανταγωνίζεται το ξυλόλιο για θέσεις προσρόφησης. Το ξυλόλιο έτεινε να συσσωρεύεται στον πυθμένα της στήλης του εδάφους είτε η ένταση της βροχόπτωσης ήταν 10 mm/h είτε 20 mm/h μετά από 48 h. Η ένταση δεν επηρέασε πολύ τη μετανάστευση του ξυλολίου προς τα κάτω. Το υπολειπόμενο ξυλόλιο στο έδαφος αυξήθηκε σε υψηλότερη ένταση βροχόπτωσης (20 mm/h έναντι 10 mm/h) (κατά 0,85 mg/kg για το p-ξυλόλιο, 0,94 mg/kg για το m-ξυλόλιο και 2,12 mg/kg για το o-ξυλόλιο), επειδή το υγρότερο έδαφος εμπόδιζε την εξάτμιση του ξυλολίου. Σημειώνεται ότι η ποσότητα ξυλολίου που είχε προστεθεί στα δείγματα εδάφους ήταν υψηλή (30 mg/l διαλύματος ξυλολίου σε μεθανόλη χύθηκαν σε στήλη με ακατέργαστο χώμα ύψους 20 cm με ρυθμό 0,1 ml/min). Η μελέτη αυτή έδειξε ότι η συγκέντρωση του ξυλολίου στο έδαφος ελέγχεται κυρίως από την προσρόφηση

86 "Toxicological Profile for Xylene", U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007, https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.pdf

87 M.W. Aurelius, K.W. Brown: "Fate of spilled xylene as influenced by soil moisture content", *Water, Air, & Soil Pollution*, **36**, (1987), pp. 23–31, doi:10.1007/BF00450617

ξυλολίου στα σωματίδια του εδάφους. Το ελεύθερο ξυλόλιο εξατμίζεται γρήγορα, αλλά το προσροφημένο ξυλόλιο εξατμίζεται πολύ πιο αργά.[88]

4.2. Άλλες Οργανικές Ενώσεις

Σε περίπτωση ατελούς καύσης τα καυσαέρια περιέχουν και προϊόντα μερικής οξείδωσης του καιόμενου υλικού που εμφανίζονται με διάφορες μορφές. Όπως και με τις εκπομπές CO, ο ρυθμός με τον οποίο εκπέμπονται οι οργανικές ενώσεις εξαρτάται από την από την απόδοση της καύσης στο λέβητα. Επομένως, οι τροποποιήσεις της καύσης που μεταβάλλουν την καύση χρόνο παραμονής, τη θερμοκρασία ή την τύρβη μπορεί να αυξήσουν ή να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων στα καυσαέρια.

Οι οργανικές εκπομπές περιλαμβάνουν πτητικές, ημιπτητικές και συμπυκνώσιμες οργανικές ενώσεις είτε υπάρχουν στον άνθρακα ή σχηματίζονται ως προϊόντα ατελούς καύσης. Οι οργανικές εκπομπές χαρακτηρίζονται κυρίως βάσει κριτηρίων στην κατηγορία ρύπων των άκαυστων υδρογονανθράκων σε φάση ατμών. Αυτές οι εκπομπές περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκένια, αλδεΰδες, αλκοόλες και υποκατεστημένα βενζόλια (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο και αιθυλοβενζόλιο).

Εκπομπές πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών και πολυχλωριωμένων διβενζοφουρανίων (PCDD/PCDF) προκύπτουν επίσης από την καύση άνθρακα. Πρωταρχικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τετραχλωρο- έως οκταχλωρο- διοξίνες και φουράνια. Οι εκπομπές διοξινών και φουρανίων επηρεάζονται από την βαθμό καταστροφής των οργανικών ουσιών κατά την καύση και από αντιδράσεις στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. εξοπλισμού. Ο σχηματισμός των PCDD/PCDF στον εξοπλισμό ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία των καυσαερίων, με μέγιστη δυνατότητα σχηματισμού σε θερμοκρασίες καυσαερίων 450 έως 650 °F (230 έως 340 °C).

Οι υπόλοιπες οργανικές εκπομπές αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ενώσεις που εκπέμπονται από την καύση σε συμπυκνωμένη φάση. Οι ενώσεις αυτές μπορούν σχεδόν αποκλειστικά να ταξινομηθούν σε μια ομάδα γνωστή ως πολυκυκλικό οργανικό υλικό (POM), και σε ένα υποσύνολο ενώσεων που ονομάζονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PNA ή PAH). Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι πιο διαδεδομένοι στις εκπομπές από την καύση άνθρακα λόγω της πιο σύνθετης δομής του άνθρακα.[89]

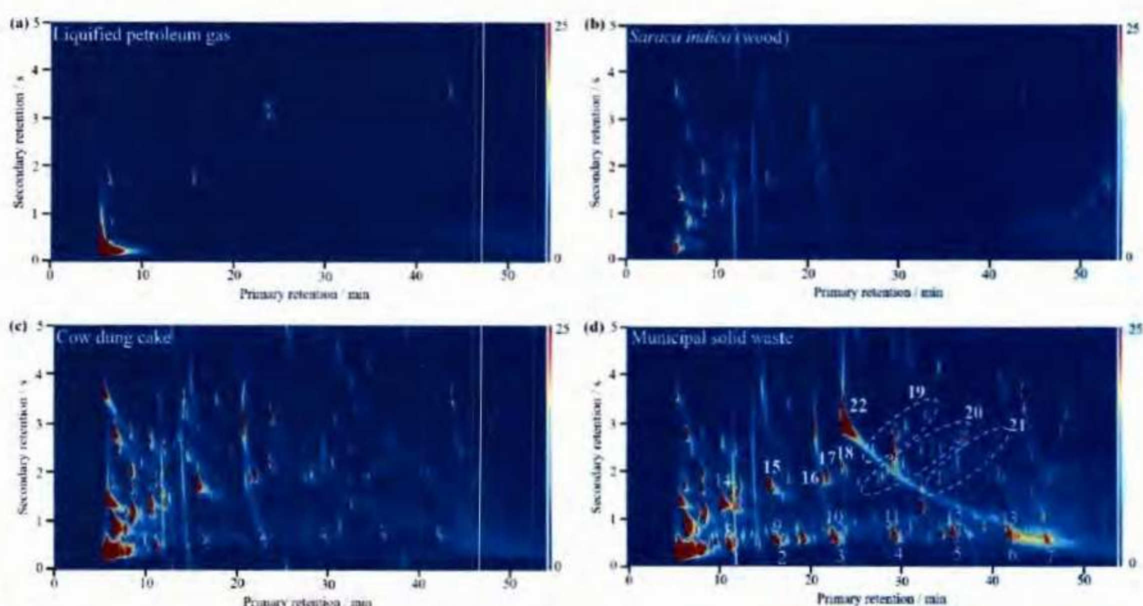
Σε πρόσφατη εργασία που αφορά εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από καύση διαφόρων καυσίμων (υγραέριο, ξύλο, κοπριά και αστικά απόβλητα) πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και ταυτοποίηση σημαντικού αριθμού ενώσεων. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία δύο διαστάσεων (GCxGC-FID) που δίνει δυνατότητα αποτύπωσης διαφορετικών κατηγοριών υδρογονανθράκων στο ίδιο διάγραμμα. Το χρωματογράφημα της καύσης των στερεών αποβλήτων αποτύπωσε τις περισσότερες ενώσεις σε σχέση με τα άλλα καύσιμα, στο οποίο αποτυπώθηκαν: στο κάτω μέρος τυ χρωματογραφήματος η ομόλογη σειρά κανονικών παραφινών από κ-επτάνιο (C7) έως κ-δεκατετράνιο (C14), με τις 1 ολεφίνες τοποθετημένες προς τα αριστερά. Πιο πάνω αποτυπώθηκαν περισσότερα πολικά είδη όπως μονοτερπένια, αρωματικά από βενζόλιο έως υποκατεστημένα μονοαρωματικά με έως και πέντε υποκατάστατα άνθρακα, και σε υψηλότερο χρόνο κατακράτησης δεύτερης διάστασης ακόμη περισσότερα πολικά είδη, όπως το στυρένιο. Πολλές κορυφές υπήρχαν στα χρωματογραφήματα για την κοπριά αγελάδων και τα στερεά αστικά απορρίμματα, και τα καύσιμα αυτά παρουσίασαν σημαντικά περισσότερες εκπομπές πτητικών οργανικών

---

[88] Yuan Chen, Tong Zhang, Shuai Luo, Yurong Zhang, Yuanyuan Liu: "The Fate of Xylene Spilled into Soil: Effects of Heavy Metals and Rainfall", *Water, Air, & Soil Pollution*, **233**, (2022), 157, doi:10.1007/s11270-022-05594-w

[89] AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 1: External Combustion Sources, Emission Factor Documentation for AP-42 Section 1.1, Bituminous and Subbituminous Coal Combustion, https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/background_document_ap-42_section_1.1_bituminous_and_subbituminous_coal_combustion.pdf

ενώσεων ανά μονάδα μάζας από ό,τι τα καυσόξυλα και το υγραέριο. Από την καύση κοπριάς αγελάδων και τα στερεών αστικών απορριμμάτων απελευθερώθηκε μια σειρά πτητικών οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων κ-παραφινών, ολεφινών και αρωματικών. Τα στερεά αστικά απορρίμματα (Σχήμα 4.10.d) παρουσίασαν ιδιαίτερα σημαντική εκπομπή στυρενίου. Αρκετές άγνωστες κορυφές παρατηρήθηκαν σε αυτά τα πολύπλοκα δείγματα, τα οποία ήταν ευρεία στη δεύτερη διάσταση. Αυτά υποτίθεται ότι προέρχονται από πολικά, οξυγονωμένα είδη που σχηματίζονται κατά την καύση, όπως η φαινόλη. Αυτά τα είδη δεν μπόρεσαν να ταυτοποιηθούν και δεν αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική GCxGC-FID. Οι κορυφές παραλήφθηκαν εάν αυτά τα είδη βρέθηκαν να παρεμβάλλονται σημαντικά με άλλες ενώσεις. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε μόνο με τη χρήση DC-GC-FID από αιθάνιο (C2) - εξάνιο (C6), λόγω της σημαντικής παρουσίας κορυφών. Η μεγάλη κορυφή στο χρωματογράφημα LPG (Σχήμα 2.10), χρόνος κατακράτησης πρωτογενούς διάστασης 6 min, χρόνος κατακράτησης δευτερεύουσας διάστασης 05 s) ήταν από μη διαλυμένο προπάνιο και βουτάνιο λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων από αυτή την πηγή καυσίμου.[90]



Σχήμα 4.10. Χρωματογραφήματα GCxGC-FID από την καύση δειγμάτων (a) υγραερίου, (b) καυσόξυλου, (c) κέικ κοπριάς αγελάδας και (d) στερεών αστικών απορριμμάτων, όπου: 1-7: κ-οκτάνιο ως κ-δεκατετράνιο, 8-13: 1-δεκαοκτένιο ως 1-δεκατριένιο, 14: βενζόλιο, 15: τολουόλιο, 16: αιθυλοβενζόλιο, 17: m/p-ξυλόλιο, 18: o-ξυλόλιο, 19: C3 υποκατεστημένα

4.2.1. Καρβονυλικές Ενώσεις

Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει και καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΰδες και κετόνες). Η κύρια πηγή καρβονυλικών ενώσεων είναι οι εξατμίσεις των κινητήρων εσωτερικής καύσης. Στις αλυσιδωτές αντιδράσεις σχηματισμού αλδεϋδων, σημαντικοί φορείς είναι οι ρίζες αλκυλίου (που παράγονται κατά την καύση υδρογονανθράκων) οι οποίες σχηματίζονται από διασπάσεις δεσμών C–C ή C–H υδρογονανθράκων. Σε υψηλές θερμοκρασίες, αφυδρογόνωση με οξυγόνο και παρουσία άλλων ριζών που σχετίζονται με την καύση που επηρεάζουν τις διαδικασίες διάσπασης. Η πιο συχνά παρατηρούμενη αλδεΰδη στις εκπομπές καυσαερίων

[90] Gareth J. Stewart, W. Joe F. Acton, Beth S. Nelson, Adam R. Vaughan, James R. Hopkins, Rahul Arya, Arnab Mondal, Ritu Jangirh, Sakshi Ahlawat, Lokesh Yadav, Sudhir K. Sharma, Rachel E. Dunmore, Siti S. M. Yunus, C. Nicholas Hewitt, Eiko Nemitz, Neil Mullinger, Ranu Gadi, Lokesh K. Sahu, Nidhi Tripathi, Andrew R. Rickard, James D. Lee, Tuhin K. Mandal, Jacqueline F. Hamilton: "Emissions of non-methane volatile organic compounds from combustion of domestic fuels in Delhi, India", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**, (2021), pp. 2383–2406, doi:10.5194/acp-21-2383-2021

κινητήρων είναι η φορμαλδεΰδη. Σε κινητήρες βενζίνης και μίγματος βενζίνης/αιθανόλης, η καύση σε περιοχή φτωχού μίγματος παράγει περισσότερες αλδεΰδες. Η παρουσία καταλύτη για την επεξεργασία των καυσαερίων μειώνει κατά πολύ τις εκπομπές τους στην ατμόσφαιρα.[91]

Οι αλδεΰδες και οι κετόνες είναι καρβονυλικές ενώσεις που βρίσκονται υπό έρευνα, καθώς είναι κάποιες από αυτές είναι καρκινογόνες και είναι και ιδιαίτερα δραστικές. Οι καρβονυλικές ενώσεις που απελευθερώνονται από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό όζοντος στο επίπεδο του εδάφους. Οι αλδεΰδες και οι κετόνες που δεν υπάρχουν ούτε στο καύσιμο ούτε στον αέρα είναι μερικώς οξυγονωμένες ενώσεις που απελευθερώνονται από τις εξατμίσεις των κινητήρων. Οι αλδεΰδες και οι κετόνες σχηματίζονται κυρίως λόγω του ξαφνικού τερματισμού των αντιδράσεων οξείδωσης μεταξύ του αέρα-καυσίμου για πολλούς λόγους, όπως μείωση της θερμοκρασίας, αύξηση ιξώδους (δυσκολία ανάμιξης), χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και κακή εξάτμιση. Μερικές από τις καρβονυλικές ενώσεις που σχηματίζονται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης περιλαμβάνουν φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη, προπιοναλδεΰδη, βουτυρ-αλδεΰδη (βουτανάλη), βαλερ-αλδεΰδη (πεντανάλη), εξανάλη, οινανθ-αλδεΰδη (επτανάλη) και αρωματικές ενώσεις όπως βενζαλδεΰδη και ακετοφαινόνη. Από αυτές, η φορμαλδεΰδη είναι μια εξαιρετικά δραστική ένωση που σχηματίζει όζον στο επίπεδο του εδάφους με φωτοχημική οξείδωση, με αποτέλεσμα φωτοχημική ρύπανση. Ο σχηματισμός αλδεΰδης αρχίζει με μια αντίδραση αλκυλικών ριζών με οξυγόνο ή υδρογόνο. Αρχικά, ο σχηματισμός αλδεΰδης ξεκινά με παραγωγή φορμαλδεΰδης (CH_2O), η οποία σχηματίζεται από την αντίδραση μιας ρίζας μεθυλίου με μια ρίζα οξυγόνου. Ο σχηματισμός φορμαλδεΰδης είναι η αρχική αντίδραση και υπεύθυνη για το σχηματισμό διαφορετικών καρβονυλικών ενώσεων. Οι αλδεΰδες μπορούν να σχηματιστούν σε όλα τα εύρη θερμοκρασιών, αλλά τα περισσότερα από αυτά έχουν την πιθανότητα να σχηματιστούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συνολικά, οι εκπομπές αλδεϋδών σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης των υδρογονανθράκων.[92] Η διαδικασία οξείδωσης των υδρογονανθράκων συνεχίζεται μετά την έξοδο από τον κύλινδρο, όπως στην πολλαπλή εξαγωγής και στα συστήματα επεξεργασίας καυσαερίων. Επομένως, η συνολική ποσότητα παραγόμενων υδρογονανθράκων και αλδεϋδών που εξέρχονται από την εξάτμιση θα είναι μικρότερη από αυτή που σχηματίζεται μέσα στον κύλινδρο. Κάθε παράγοντας που αυξάνει τον ρυθμό οξείδωσης και τη θερμοκρασία των καυσαερίων των υδρογονανθράκων μειώνει τις εκπομπές αλδεϋδών. Διάφοροι παράγοντες όπως ο χρονισμός σπινθήρων, το φορτίο, η ταχύτητα, ο λόγος συμπίεσης και ο λόγος αέρα-καυσίμου μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το σχηματισμό εκπομπών φορμαλδεΰδης.[93]

Οι εκπομπές, αλδεϋδών σχετίζονται και με το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται στον κινητήρα. Όταν ο κινητήρας ντήζελ λειτουργεί σε χαμηλές και μεσαίες συνθήκες κινητήρα, οι εκπομπές αλδεϋδών μιγμάτων καυσίμου με βιοντήζελ και αλκοόλη είναι υψηλότερες από εκείνες που παράγονται από το συμβατικό ντήζελ. Η φυσική εξήγηση είναι ότι το βιοντήζελ περιέχει ορισμένες χημικές ουσίες βραχείας αλυσίδας, οι οποίες σχηματίζουν τις αλδεΰδες βραχείας αλυσίδας, δηλαδή ακεταλδεΰδη και φορμαλδεΰδη στον κύλινδρο. Οι εκπομπές αλδεϋδών αυξάνονται με την περιεκτικότητα σε αλκοόλες. Οι εκπομπές αλδεϋδών στα καυσαέρια των κινητήρων ντήζελ οφείλονται κυρίως στην ατελή καύση των συστατικών του

91 Sasi Kumar, M. Nayek, A. Kumar, A. Tandon, P. Mondal, P. Vijay, U. D. Bhangale and D. Tyagi: "Aldehyde, Ketone and Methane Emissions from Motor Vehicle Exhaust: A Critical Review", *American Chemical Science Journal*, **1**, (2011), pp. 1 – 27

92 T. Wagner, M L Wyszyński: "Adehydes and Ketones in Engine Exhaust Emissions – a Review", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, **210**, 2, (1996), pp. 109-121, doi:10.1243/PIME_PROC_1996_210_252_02

93 Hani Al-Rawashdeh, Ahmad O. Hasan, Mohamed R. Gomaa, Ahmad Abu-Jrai, Mohammad Shalby: "Determination of Carbonyls Compound, Ketones and Aldehydes Emissions from CI Diesel Engines Fueled with Pure Diesel/Diesel Methanol Blends", *Energies*, **15**, (2022), 7933, doi:10.3390/en15217933

καυσίμου. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών (βιοντήζελ, αλκοόλες) οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας καύσης και έτσι ενισχύεται ο σχηματισμός των ενδιάμεσων προϊόντων καύσης όπως οι αλδεΰδες. Χρησιμοποιώντας καύσιμα με αλκοόλες, η καύση στο θάλμο καύσης καθυστερεί λόγω του χαμηλότερου αριθμού κετανίου και της υψηλότερης λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης των αλκοολών σε σύγκριση με το ντήζελ. Έτσι, οι άκαυστες αλκοόλες αυξάνονται λόγω της καύσης των μιγμάτων καυσίμου στο τελικό στάδιο της εκτόνωσης του εμβόλου.[94]

4.2.2. Εκπομπές από Καύση Πολυμερών

Τα πολυμερή είναι υλικά ευρείας χρήσης στην καθημερινότητα. Επειδή πρόκειται για υλικά οργανικής προέλευσης που συμμετέχουν σε μια πυρκαγιά, δίνονται πιο κάτω στοιχεία σχετικά με αναμενόμενες εκπομπές από την καύση πολυμερών. Από τους ερευνητές έχει δοθεί έμφαση κυρίως σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC). Ο σχηματισμός αιθάλης κατά την καύση πολυμερών είναι μια ιδιαίτερη περίπτωση σχηματισμού άνθρακα κατά την πυρόλυση και την καύση. Οι ιδιότητες των σωματιδίων που λαμβάνονται εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο σχηματισμού τους. Αυτά που σχηματίζονται στη ζώνη πυρόλυσης μετά από ομοιογενή πυρήνωση αποτελούνται γενικά από σχετικά μικρό αριθμό μεγάλων σφαιρών άνθρακα, ενώ εκείνα που παράγονται στο βαριά ιονισμένο μέτωπο φλόγας αποτελούνται από συσσωματώματα πολλών μικρών μονάδων. Για να συσχετιστούν αυτά τα ευρήματα με τις συνθήκες καύσης πολυμερών, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι θέσεις και οι συνθήκες σχηματισμού σωματιδίων και να συγκριθούν με τις σχετικές ιδιότητες αιθάλης. Πρέπει να καταβληθούν περαιτέρω προσπάθειες για το διαχωρισμό των επιμέρους πρωτογενών παραμέτρων στο σχηματισμό αιθάλης, π.χ. καύσιμα πτητικά που απελευθερώνονται από το πολυμερές, αναλογία αέρα/καυσίμου και ανάμειξη οξειδωτικών καυσίμων. Η επίδραση των προσθέτων στα προϊόντα αιθάλης στην καύση πολυμερών αποτελεί από μόνη της ένα εκτεταμένο και πολύπλοκο πεδίο μελέτης.[95]

Σε εργασία σχετικά με την καύση πολυμερών υλικών σε συνδυασμό με βιομάζα σε καυστήρα ρευστοστερεάς κλίνης χρησιμοποιήθηκαν 7 είδη πολυμερών υλικών και 4 είδη βιομάζας. Τα πολυμερή περιελάμβαναν υλικά συσκευασίας (πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS) και πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET)) και μηχανικά πολυμερή (πολυαμίδιο (PA), πολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρολίου (ABS) και πολυανθρακικό (PC)). Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προήλθαν από απόβλητα μετά την παραγωγή, τη συλλογή δευτερογενών πρώτων υλών και απευθείας από οικιακά αστικά απόβλητα. Κατά τη διάρκεια της θερμικής διαδικασίας αποσύνθεσης των πολυμερών, παρακολουθήθηκαν συγκεντρώσεις 25 οργανικών στοιχείων στα καυσαέρια. Πέντε από αυτές, μεθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, φορμαλδεΰδη και στυρένιο ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκαν. Δεν ανιχνευθήκαν αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια, πεντάνιο, ισοβουτάνιο, βουτάνιο, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, ναφθαλένιο, φαινόλη, ακετόνη, προπένιο, μεθανόλη, αιθανόλη, τολουόλιο, βενζόλιο, ακρολεΐνη, ακεταλδεΰδη, εξάνιο, προπάνιο και αιθάνιο. Οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από την καύση πολυμερών κυμάνθηκαν από 0,5 g/kg καιόμενου υλικού για το PA έως 15,5 g/kg καιόμενου υλικού για το LDPE.[96]

---

[94] Peng Geng, Erming Cao, Qinming Tan, Lijiang Wei: "Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **71**, (2017), pp. 523-534, doi:10.1016/j.rser.2016.12.080

[95] G. Prado, J. Jagoda, J. Lahaye: "Smoke formation by combustion of polymeric materials", Fire *Safety Journal*, **1**, 4–5, (1978), pp. 229-235, doi:10.1016/0379-7112(78)90011-5

[96] Witold Żukowski, Dawid Jankowski, Jan Wrona, Gabriela Berkowicz-Płatek: "Combustion behavior and pollutant emission characteristics of polymers and biomass in a bubbling fluidized bed reactor", *Energy*, **263**, Part D, (2023), 125953, doi:10.1016/j.energy.2022.125953

Σε σύγκριση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την αποτέφρωση μη αποικοδομήσιμων πολυμερών (πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET)) και βιοδιασπώμενων πολυμερών (πολυ(ηλεκτρικό βουτυλένιο) (PBS), πολυγαλακτικό οξύ (PLA), πολυυδροξυαλκανικός εστέρας (PHA) και συμπολυμερές πολυ (αδιπικό βουτυλένιο-συν-τερεφθαλικό) (PBAT)) φάνηκε ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από τις βιοδιασπώμενες PHA και PLA ήταν περισσότερο από 100 φορές λιγότερες από τις πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από το μη αποικοδομήσιμο PVC και το PET, τα οποία περιείχαν χλώριο και αρωματικές ενώσεις, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι πλαστικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων, όπως οι βιοδιασπώμενες μεμβράνες νανοκυτταρίνης/νανοχιτίνης, εκπέμπουν χαμηλότερα επίπεδα πτητικών οργανικών ενώσεων από τις μη ανακυκλώσιμες πολυστρωματικές μεμβράνες με επικάλυψη αλουμινίου. Ως εκ τούτου, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά μπορούν να θεωρηθούν ότι προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την αποτέφρωση καθώς και την υγειονομική ταφή σε σύγκριση με τα μη αποικοδομήσιμα πλαστικά. Ωστόσο, σημαντικές ποσότητες τοξικού 1,3 βουταδιενίου που παράγονται από βιοαποικοδομήσιμα PBS και PBAT, πρότειναν να εξεταστεί προσεκτικά η επιλογή αποτέφρωσης πλαστικών, ιδίως ελλείψει εξελιγμένων εγκαταστάσεων αποτέφρωσης. Πέραν του 1,3 βουταδιενίου, οι άλλες αξιόλογες πτητικές οργανικές ενώσεις κυρίως από τα μη βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή ήταν βενζόλιο, 1,2 διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο και στυρένιο.[97]

Μία πιθανή εξήγηση του σχηματισμού πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την καύση πολυμερών έχει να κάνει με την υποβάθμιση του στερεού πολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο μηχανισμός υποδηλώνει ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις οφείλονται στα στερεά συστατικά του πολυμερούς κατά την καύση και η διαδικασία μετασχηματισμού αποτελείται από τέσσερα στάδια: αφυδάτωση, διάσπαση αλυσίδας, οξείδωση και δευτερογενή μετασχηματισμό. Ωστόσο, τα διαφορετικά εσωτερικά συστατικά μεταξύ τεσσάρων πολυμερών (πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET), συμπολυμερές πολυ (αδιπικό βουτυλένιο-συν-τερεφθαλικό) (PBAT)) οδήγησαν σε διαφορετικές αποκρίσεις εξέλιξης των πτητικών οργανικών ενώσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα PBAT και PET έχουν ανάλογους εξελικτικούς μηχανισμούς, αν και τα PP και PE έχουν σταθερές εξελικτικές σχέσεις. Οι κύριες πτητικές ορηανικές ενώσεις που ανιχνεύθηλαν ήταν αλδεΰδες και κετόνες, και εστέρες. Ανάλογα με το είδος του πολυμερούς, μετρήθηκαν φαινόλες, αλκοόλες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Η μελέτη έδειξε ότι, υπό ορισμένες συνθήκες, η καύση πολυμερών μπορεί να εκπέμπει λιγότερες αρωματικές ενώσεις και αζωτούχες από τη βιομάζα και τον άνθρακα. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί ο κίνδυνος καύσης πλαστικών από μια πιο πολυδιάστατη προοπτική (όπως οι εκπομπές CO_2). Οι ερευνητές πρότειναν συνέχιση της έρευνας και με διαφορετικούς τύπους πολυμερών.[98]

Σε εργασία που αφορούσε τις εκπομπές ρύπων από την καύση και την πυρόλυση χρησιμοποιημένων πολυεστερικών ινών σε διαφορετικές συνθήκες, ανιχνεύθηκε πλήθος οργανικών ενώσεων σε μικρές συγκεντρώσεις, με τη μεγάλη πλειοψηφία να αποτελούν πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Από μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε σημαντικές ποσότητες βενζόλιο και τολουόλιο. Σε συνθήκες πυρόλυσης ανιχνεύθηκε και

---

97 Min Jang, Hyemin Yang, Seul-A Park, Hye Kyeong Sung, Jun Mo Koo, Sung Yeon Hwang, Hyeonyeol Jeon, Dongyeop X. Oh, Jeyoung Park: " Analysis of volatile organic compounds produced during incineration of non-degradable and biodegradable plastics", *Chemosphere*, **303**, Part 1, (2022), 134946, doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134946,

98 Xinglei Wang, Simeng Tang, Ling Ding, Xinran Qiu, Zhenming Zhang, Li Xu, Xujun Liang, Xianfei Huang, Xuetao Guo: " Contribution of plastic solid components to volatile organic compounds formation during plastics combustion", *Journal of Hazardous Materials*, **480**, (2024), 135977, doi:10.1016/j.jhazmat.2024.135977

ξυλόλιο σε συγκέντρωση υψηλότερη του τολουολίου. Σε κάθε περίπτωση, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα ήταν τα κύρια συστατικά των εκπομπών.[99]
Σε εργασία που αφορούσε τον προσδιορισμό των εκπομπών σωματιδίων και πτητικών οργανικών ουσιών από την καύση μιας σειράς κατασκευαστικών υλικών και υλικών διαμόρφωσης εσωτερικού χώρου (ξύλο, μελαμίνη, MDF, πολυεστέρας, πολυουρεθάνη, και άλλα υλικά) με χρήση κωνικού θερμιδόμετρου μετρήθηκαν εκπομπές σωματιδίων και πτητικών οργανικών ενώσεων. Στόχος της εργασίας ήταν η εκτίμηση του κινδύνου στον οποίο εκτίθενται οι μονάδες πυρόσβεσης κατά τη διάρκεια κατάσβεσης πυρκαγιάς σε αστικές περιοχές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καύση πολυμερών υλικών εξέπεμπε περισσότερους επικίνδυνους ρύπους από την καύση υλικών με βάση το ξύλο, παρατηρήθηκαν υψηλές εκπομπές σωματιδίων κατά την καύση μόνωσης από πολυεστέρα και σύμμικτου τάπητα από μαλλί/νάιλον. Οι κύριες πτητικές οργανικές ενώσεις περιελάμβαναν βενζόλιο, τολουόλιο και ναφθαλένιο, και σε αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις ξυλόλιο, ενώ κυρίαρχες καρβονυλικές ενώσεις ήταν η φορμαλδεΰδη και η ακεταλδεΰδη.[100]
Σε σύγκριση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ πυρκαγιών σε κατοικίες και πυρκαγιών σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, φάνηκε ότι οι εκπομπές από αστικές πυρκαγιές είναι κατά πολύ υψηλότερες στις αστικές πυρκαγιές σε σχέση με τις βιομηχανικές πυρκαγιές. Η μέση συγκέντρωση του αέριου τολουολίου στις αστικές πυρκαγιές ήταν δεκαπενταπλάσια σε σχέση με τις βιομηχανικές πυρκαγιές. Επιπλέον, οι μέσες συγκεντρώσεις βενζολίου, στυρενίου, αιθυλοβενζολίου, ξυλολίου, όπως και 1,3-βουταδιενίου και τριχλωρομονο-φθορομεθανίου κυμαίνονταν από δύο έως πέντε φορές υψηλότερες στις αστικές πυρκαγιές σε σχέση με τις βιομηχανικές πυρκαγιές. Η εξήγηση που δόθηκε ήταν πως αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι το περιεχόμενο των οικιακών υλικών παρήγαγε περισσότερες πτητικές οργανικές ενώσεις από ό,τι τα βιομηχανικά υλικά.[101]
Στο σχηματισμό PAH από την πυρόλυση και την καύση πολυμερών, σε σύγκριση δύο μιγμάτων πολυμερών που το ένα είχε μείνει εντός θάλασσας για 12 μήνες, οι εκπομπές PAH και από τα δύο δείγματα είναι σχεδόν ίδιες. Από την άλλη, η παρουσία οξυγόνου επηρεάζει με διαφορετικούς τρόπους τις εκπομπές PAH, όπως αναμένεται. Οι εκπομπές ναφθαλενίου μειώθηκε παρουσία οξυγόνου, όπως αναμενόταν, καθώς είναι γνωστό ότι οι πυρολυτικές αντιδράσεις είναι η κύρια πηγή σχηματισμού PAH, με το ναφθαλένιο να είναι η κύρια ένωση που εκπέμπεται σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, άλλοι PAH όπως το ακεναφθυλένιο και το φαινανθρένιο αυξήθηκαν ελαφρώς στις μετρήσεις καύσης, αλλά η διαφορά δεν είναι σημαντική. Οι μετρήσεις καύσης έγιναν με αναλογία οξυγόνου 0,5, δηλαδή παρουσία του 50% του στοιχειομετρικού οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη καύση. Στην πυρόλυση εμφανίστηκαν σε σημαντικές ποσότητες μεθάνιο και αιθυλένιο, τα οποία όμως καταναλώθηκαν με την προσθήκη οξυγόνου (καύση). Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα πολυαιθυλενίου (PE), πολυπροπυλενίου (PP), πολυτερεφθαλικού αιθυλεστέρα (PET) και νάιλον.[102]
Ο Πίνακας 4.8 δίνει σε σύνοψη στοιχεία σχετικά με τις εκπομπές από την καύση πλαστικών σε ανοιχτό χώρο καθώς και την εκτίμηση για την τοξικότητά τους. Τα στοιχεία του πίνακα

[99] Julia Moltó, Rafael Font, Juan A. Conesa: "Study of the Organic Compounds Produced in the Pyrolysis and Combustion of Used Polyester Fabrics", *Energy & Fuels*, **20**, (2006), pp. 1951-1958, doi:10.1021/ef060205e

[100] Fabienne Reisen, Mahendra Bhujel, Justin Leonard: " Particle and volatile organic emissions from the combustion of a range of building and furnishing materials using a cone calorimeter", *Fire Safety Journal*, **69**, (2014), pp. 76-88, doi:10.1016/j.firesaf.2014.08.008

[101] Badr H. Alharbi, Mohammad J. Pasha, Mohammed Ahmad S. Al-Shamsi: "Firefighter exposures to organic and inorganic gas emissions in emergency residential and industrial fires", *Science of The Total Environment*, **770**, (2021), 145332, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145332

[102] M.E. Iñiguez, J.A. Conesa, A. Soler: "Effect of marine ambient in the production of pollutants from the pyrolysis and combustion of a mixture of plastic materials", *Marine Pollution Bulletin*, **130**, (2018), pp. 249-257, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.03.040

προέκυψαν από βιβλιογραφική επισκόπηση των συγγραφέων της εργασίας.[103] Ως προς την τοξικότητα εκπομπών καύσης πολυμερών, απροσδόκητα πολύ τοξικά αερολύματα (συμπεριλαμβανομένης εκτιμώμενης ισοδύναμης καρκινογόνου ισχύος βενζο[a]πυρενίου

Πίνακας 4.8. Παραδείγματα τοξικών ουσιών που απελευθερώνονται κατά την ανοικτή καύση διαφόρων πλαστικών

Τύπος Πολυμερούς	Συνήθεις Χρήσεις	Τοξικές Ουσίες που Απελευθερώνονται κατά την Καύση	Επιπτώσεις στην υγεία
Πολυτερεφθαλικός Αιθυλεστέρας (PET)	Μπουκάλια ποτών, συσκευασίες καλλυντικών, μπουκάλια νερού	Μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, φορμαλδεΰδη, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες επιδράσεις
Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας (HDPE)	Μπουκάλια σαμπουάν, τσάντες παντοπωλείου, γλάστρες, επενδύσεις κουτιών δημητριακών	Ολεφίνες, παραφίνη, αλδεΰδες και ελαφροί υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες επιδράσεις
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Σωλήνες αποχέτευσης, συσκευασίες δισκίων φαρμάκων, παιχνίδια, μπουκάλια και κανάτες	Μονοξείδιο του άνθρακα, διοξίνες, χλωριωμένα φουράνια, υδροχλώριο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Καρκίνος, γενετικές ανωμαλίες, διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος κ.λπ.
Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (LDPE)	Συσκευασίες ποτών και τροφίμων, κατεψυγμένων τροφίμων, κατεψυγμένων χυμών και γάλακτος	Ολεφίνες, παραφίνη, αλδεΰδες, ελαφροί υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες επιδράσεις
Πολυπροπυλένιο (PP)	Συσκευασίες φαρμάκων, γιαουρτιού, καρυκευμάτων, άλλων τροφίμων και ποτών	Ναφθαλίνιο, μεθυλοναφθαλίνιο, διφαινύλιο, φθόριο, φαινανθρένιο, μεθυλοφαινανθρένιο, ανθρακένιο, πυρένιο και βενζο[a] φθορένιο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες επιδράσεις
Πολυστυρένιο (PS)	Κύπελλα αφρού, δίσκοι κρέατος, κουτιά αυγών, πλαστικά πιρούνια και κουτάλια, πληρωτικό συσκευασίας	Αέριο στυρένιο, ακρολεΐνη, υδροκυάνιο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Καρκίνος, νευροτοξι-κότητα, βλάβη των ματιών και των βλεννογόνων, νάρκωση και θάνατος σε υψηλές δόσεις
Πολυουρεθάνη (PU)	Κουρτίνες, φινιρίσματα ξύλου, στεγανωτικά, κόλλες	Μονοξείδιο του άνθρακα, υδροκυάνιο, φωσγένιο	Θάνατος σε υψηλές δόσεις

(BaPeq), ισοδύναμης τοξικής ποσότητας (TEQ) διοξινών/φουρανίων (PCDD/F), οξειδωτικού στρες και κυτταροτοξικότητας) παρατηρούνται από την ανεξέλεγκτη καύση πλαστικών σε σπίτια. Τα αερολύματα που παράγονται από την καύση πλαστικού αφρού (π.χ. πολυστυρενίου ή πολυουρεθάνης) παρουσιάζουν τιμές BaPeq (1496 ± 573 μg/g) που είναι περίπου τρεις φορές υψηλότερες από εκείνες άλλων τύπων αποβλήτων λόγω του υψηλότερου ποσοστού αερολυμάτων που περιέχουν καρκινογόνους PAH. Το

[103] Gauri Pathak, Mark Nichter, Anita Hardon, Eileen Moyer, Aarti Latkar, Joseph Simbaya, Diana Pakasi, Efenita Taqueban, Jessica Love: "Plastic pollution and the open burning of plastic wastes", *Global Environmental Change*, **80**, (2023), 102648, doi:10.1016/j.gloenvcha.2023.102648

βενζο[a]πυρένιο και το διβενζο[a,h]ανθρακένιο (DahA) κυριαρχούν στην περιεκτικότητα BaPeq για τον πλαστικό αφρό, αντιπροσωπεύοντας ≈43,4% και ≈38,4% της συνολικής BaPeq, αντίστοιχα. Τα αερολύματα που παράγονται από την καύση πλεκτών σακουλών διαθέτουν το υψηλότερο TEQ PCDD/Fs (2,52 ± 0,47 ng/g), ακολουθούμενο από τις πλαστικές συσκευασίες (2,46 ± 0,92 ng/g). Τα PeCDD/F, συμπεριλαμβανομένων των 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDF και 2,3,4,7,8-PeCDF, είναι τα κυρίαρχα ομόλογα για τις υφαντές σακούλες και τις πλαστικές συσκευασίες, αντιπροσωπεύοντας ≈46,5 και ≈49,5% του συνολικού TEQ, αντίστοιχα. Η ανεξέλεγκτη καύση είναι μια κοινή πρακτική που χρησιμοποιείται για την "οριστική εξάλειψη" των πλαστικών αποβλήτων παγκοσμίως. Διαπιστώθηκε ότι αερολύματα με υψηλότερους συντελεστές εκπομπών και τοξικότητας μπορούν να απελευθερωθούν από την ανεξέλεγκτη καύση πλαστικών προϊόντων. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι η ανεξέλεγκτη καύση μετατρέπει τα πλαστικά απόβλητα στο έδαφος σε εισπνεόμενα τοξικά αερολύματα στον αέρα. Αυτά τα μικροσκοπικά αερολύματα που μεταφέρουν πολυάριθμα τοξικά είδη μπορούν εύκολα να εισπνευστούν στον ανθρώπινο οργανισμό και να αποτελέσουν σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Η εκτίμηση των επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον από άλλες διαδικασίες διάθεσης, συμπεριλαμβανομένης της ανακύκλωσης πλαστικών, δεν έχει ακόμη γίνει σε μεγάλο βαθμό κατανοητή, επομένως, είναι πολύ χρήσιμη περαιτέρω έρευνα πάνω στο θέμα.[104]

4.3. Ποσοτικοποίηση Εκπομπών από Καύση

Σε ανασκόπηση αναφοράς (review paper) παρουσιάστηκαν ποσοτικοποιημένες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και, ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SVOC), πολυαρωματικών υδρογοναθράκων (PAH) και άλλων τοξικών ενώσεων από δραστηριότητες καύσης σε ανοιχτό χώρο. Μια σύνοψη τέτοιων τιμών δίνεται στον Πίνακα 4.9. Όπως αναφέρουν οι συγγραφείς της εργασίας πραγματοποιήθηκε λεπτομερής βιβλιογραφική έρευνα για τη συλλογή και ταξινόμηση των διαθέσιμων δεδομένων που αναφέρουν τις εκπομπές οργανικών τοξικών ουσιών από πηγές ανοικτής καύσης. Η διαθεσιμότητα των δεδομένων ποικίλλει ανάλογα με την πηγή και την κατηγορία των τοξικών ουσιών που ενδιαφέρουν. Για πολλές από τις πηγές υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα για πτητικές οργανικές ενώσεις και PAH. Για αρκετές πηγές υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα SVOC χωρίς PAH. Δεδομένα για καρβονύλια και PCDD/F ήταν διαθέσιμα για λίγες μόνο πηγές. Υπήρχαν αρκετές πηγές για τις οποίες δεν υπήρχαν καθόλου δεδομένα εκπομπών. Από τις παρατηρήσεις των δεδομένων εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Οι πηγές ανοικτής καύσης βιομάζας εξέπεμπαν συνήθως λιγότερες πτητικές οργανικές ενώσεις από τις ανθρωπογενείς πηγές ανά κιλό καιόμενου υλικού, ιδίως όταν επρόκειτο για πολυμερή.

Οι πηγές ανοικτής καύσης βιομάζας εξέπεμπαν συνήθως λιγότερες εκπομπές SVOC και PAH από τις ανθρωπογενείς πηγές ανά κιλό καμένου υλικού. Η καύση δεξαμενών αργού πετρελαίου και ντήζελ παρήγαγε σημαντικές ποσότητες PAH σε σχέση με άλλους τύπους ανοικτής καύσης. Οι εκπομπές PAH ήταν υψηλότερες όταν γινόταν καύση πολυμερών.

Με βάση πολύ περιορισμένα δεδομένα, οι πηγές ανοικτής καύσης βιομάζας παρήγαγαν συνήθως υψηλότερα επίπεδα καρβονυλικών ενώσεων (αλδεΰδες και κετόνες) από τις ανθρωπογενείς πηγές ανά kg καιόμενου υλικού, πιθανώς λόγω των οξυγονωμένων δομών που προκύπτουν από τη θερμική αποσύνθεση της κυτταρίνης.

Με βάση πολύ περιορισμένα δεδομένα, οι εκπομπές τοξικών εκπομπών διοξινών και φουρανίων (PCDD/F) ανά kg καιόμενου υλικού διέφεραν σημαντικά από πηγή σε πηγή και παρουσίαζαν σημαντικές διακυμάνσεις εντός των κατηγοριών πηγών. Αυτός ο υψηλός βαθμός διακύμανσης οφείλεται πιθανότατα σε ένα συνδυασμό παραγόντων,

104 Di Wu, Qing Li, Xiaona Shang, Yingguang Liang, Xiang Ding, Hao Sun, Shuya Li, Shuxiao Wang, Yingjun Chen, Jianmin Chen: "Commodity plastic burning as a source of inhaled toxic aerosols", *Journal of Hazardous Materials*, **416**, (2021), 125820, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125820

> συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης του καυσίμου, της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, της πυκνότητας όγκου, της μεταφοράς οξυγόνου και των συνθηκών καύσης. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει τη σημασία της ύπαρξης αποδεκτών δεδομένων δοκιμών για τις εκπομπές PCDD/F από την ανοικτή καύση, έτσι ώστε να μπορεί να ποσοτικοποιηθεί καλύτερα η συμβολή των πηγών στη συνολική απογραφή των εκπομπών PCDD/F.

Μία πολύ ενδιαφέρουσα παρατήρηση των συγγραφέων αφορούσε πυρκαγιές σε οχήματα. Όπως κατέγραψαν: Δεν βρέθηκαν δεδομένα σχετικά με τις εκπομπές από τυχαίες πυρκαγιές (συμπεριλαμβανομένων των βυτιοφόρων βαγονιών), όπως τι μπορεί να συμβεί εάν ένα βυτιοφόρο πιάσει φωτιά. Αυτή η πηγή θα μπορούσε να είναι δυνητικά σημαντική από τοπική άποψη, αλλά αυτά τα περιστατικά πιθανότατα δεν είναι αρκετά συνηθισμένα ώστε αυτή η πηγή να είναι πιθανώς ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στις εθνικές απογραφές εκπομπών.[105]

Πίνακας 4.9. Εκπομπές από ανοικτή καύση διαφόρων υλικών (mg/kg καιόμενου υλικού)

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC)	1,3-βουταδιένιο	70	133	141,25		
	2-βουτανόνη		31,8	38,75		
	1,2-διχλωροβενζόλιο			110		
	1,2-διχλωροαιθένιο		14,3			
	Βενζόλιο	230	303,5	979,75	958,37	1.047,3
	Βρωμομεθάνιο	21				772,6
	Χλωροβενζόλιο				1.718	
	Χλωροφόρμιο					23,9
	Χλωρομεθάνιο	75	5,3	163,25		420,8
	Αιθυλοβενζόλιο	13		181,75	4.963,5	2.686
	Στυρένιο	24	98,8	527,5	6.528	9.931,6
	Τολουόλιο	130	190,8	372	10.692,8	4.723,7
	Ξυλόλιο	45	117,5	37,5	1.678	1.523,2
Ημιπτητικές Οργανικές Ενώσεις (SVOC)	2,4,6-τριχλωροφαινόλη			0,19		
	2,4-διχλωροφαινόλη			0,24		
	2,4-διμεθυλοφαινόλη		102,8	17,58		
	2,6-διχλωροφαινόλη			0,04		
	2-χλωροφαινόλη			0,95		
	2-μεθυλναφθαλένιο			8,53		516
	2-κρεζόλη		208,3	24,59		400
	3- ή 4-κρεζόλη			44,18		1.731
	Ακτεοναφθένιο			4,69		286
	Βενζολοβουτανονιτρίλιο				3.340	
	Βενζοφουράνιο	14				
	Βενζοϊκό οξύ					781
	Βενζυλική αλκοόλη			4,46		
	Διφαινύλιο		23,9	330		1936
	Φθαλικό δις(2-αιθυλεξύλιο)		84,4	23,79		
	Καπρολακτάμη			177		
	Κουμένιο					251
	Φθαλικός δι-n-βουτυλεστέρας			3,45		24
	Διβενζοφουράνιο		31,9	3,64		945
	n,n-διαιθυλανιλίνη					353
	Διυδροφουράνιο	12				
	Διμεθυλοφουράνιο	10				
	Αιθυλοτολουόλιο		32,5		140	

[105] Paul M. Lemieux, Christopher C. Lutes, Dawn A. Santoianni: "Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review", *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**, (2004), pp. 1–32, doi:10.1016/j.pecs.2003.08.001

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
	Αιθυλοβενζόλιο				460	
	Φουράνιο	95				
	Ισοφορόνη			9,25		
	Λιμονένιο		81,5			
	Μεθανόλη	1300				
	Μεθυλοφουράνιο	131			54,3	
	Μεθυλαιθυλοφαινόλη				260	
	Πενταχλωρονιτροβενζόλιο			0,01		
	Φαινόλη	3	569,8	112,66	990	6.830
	Φαινυλοαιθανόνη			1.080		
	Φθαλικός ανυδρίτης				230	
	Πινένιο		98,8			
	Τετραφαινύλιο				37	
	Τριφαινύλιο				40	
	Τετραϋδροφουράνιο	16				
	Τριμεθυλοβενζόλιο		225		140	
Χλωροβενζόλια	1,3-διχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,4- διχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2- διχλωροβενζόλιο			0,16		
	1,3,5- τριχλωροβενζόλιο			0,01		
	1,2,4- τριχλωροβενζόλιο			0,1		
	1,2,3- τριχλωροβενζόλιο			0,11		
	1,2,3,5-τετραχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2,4,5- τετραχλωροβενζόλιο			0,02		
	1,2,3,4- τετραχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,2,3,4,5- πενταχλωρο-βενζόλιο			0,08		
	Εξαχλωροβενζόλιο			0,04		
Πολυαρωματικοί Υδρογονάν-θρακες (PAH)	Ακεναφθένιο	24	3,3	0,64		
	Ακεναφθυλένιο		66,3	7,34	150	733
	Ανθρακένιο			1,3	35,7	202
	Βενζο[a]ανθρακένιο		3,8	1,51	22,7	214
	Βενζο[a]πυρένιο		3,4	1,4	14,7	72
	Βενζο[b,k]φλουορανθένιο		13,4	2,53	32,3	
	Βενζο[ghi]περυλένιο		3,8	1,3	6,3	
	Χρυσένιο		4,7	1,8	27,3	458
	Διβενζο[ah]ανθρακένιο			0,27	5	
	Φλουορανθένιο		21,7	2,77	88,3	694
	Φλουορένιο			2,99	38	409
	Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο		3,4	1,27	23,3	
	Ναφθαλένιο		176,2	11,36	883,3	5.915
	Φαινανθρένιο			5,33	231,3	2.156
	Πυρένιο		16,6	3,18	67,3	
Καρβονυλικές Ενώσεις	Ακεταλδεΰδη	500		428,4	761,7	
	Ακετόνη	435	181,3	253,75		158
	Ακρολεΐνη	80		26,65	1.678,2	
	Ακετονιτρίλιο	110			804,7	
	Ακρυλονιτρίλιο				772,3	
	Ακετοφαινόνη					286
	Βενζαλδεΰδη	29		125,03	1.690	
	Βουτανάλη	53		1,8		
	2,3-Βουτανοδιόνη	570				
	Κροτοναλδεΰδη			33,53		
	Φορμαλδεΰδη	350		443,65		
	Φουρφουράλη	230				
	Επτανάλη	3				
	Επτανόνη	6				

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
	Αιθυλοβενζόλιο				460	
	Φουράνιο	95				
	Ισοφορόνη			9,25		
	Λιμονένιο		81,5			
	Μεθανόλη	1300				
	Μεθυλοφουράνιο	131			54,3	
	Μεθυλαιθυλοφαινόλη				260	
	Πενταχλωρονιτροβενζόλιο			0,01		
	Φαινόλη	3	569,8	112,66	990	6.830
	Φαινυλοαιθανόνη			1.080		
	Φθαλικός ανυδρίτης				230	
	Πινένιο		98,8			
	Τετραφαινύλιο				37	
	Τριφαινύλιο				40	
	Τετραϋδροφουράνιο	16				
	Τριμεθυλοβενζόλιο		225		140	
Χλωροβενζόλια	1,3-διχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,4- διχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2- διχλωροβενζόλιο			0,16		
	1,3,5- τριχλωροβενζόλιο			0,01		
	1,2,4- τριχλωροβενζόλιο			0,1		
	1,2,3- τριχλωροβενζόλιο			0,11		
	1,2,3,5-τετραχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2,4,5- τετραχλωροβενζόλιο			0,02		
	1,2,3,4- τετραχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,2,3,4,5- πενταχλωρο-βενζόλιο			0,08		
	Εξαχλωροβενζόλιο			0,04		
Πολυαρωματικοί Υδρογονάν-θρακες (PAH)	Ακεναφθένιο	24	3,3	0,64		
	Ακεναφθυλένιο		66,3	7,34	150	733
	Ανθρακένιο			1,3	35,7	202
	Βενζο[a]ανθρακένιο		3,8	1,51	22,7	214
	Βενζο[a]πυρένιο		3,4	1,4	14,7	72
	Βενζο[b,k]φλουορανθένιο		13,4	2,53	32,3	
	Βενζο[ghi]περυλένιο		3,8	1,3	6,3	
	Χρυσένιο		4,7	1,8	27,3	458
	Διβενζο[ah]ανθρακένιο			0,27	5	
	Φλουορανθένιο		21,7	2,77	88,3	694
	Φλουορένιο			2,99	38	409
	Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο		3,4	1,27	23,3	
	Ναφθαλένιο		176,2	11,36	883,3	5.915
	Φαινανθρένιο			5,33	231,3	2.156
	Πυρένιο		16,6	3,18	67,3	
Καρβονυλικές Ενώσεις	Ακεταλδεΰδη	500		428,4	761,7	
	Ακετόνη	435	181,3	253,75		158
	Ακρολεΐνη	80		26,65	1.678,2	
	Ακετονιτρίλιο	110			804,7	
	Ακρυλονιτρίλιο				772,3	
	Ακετοφαινόνη					286
	Βενζαλδεΰδη	29		125,03	1.690	
	Βουτανάλη	53		1,8		
	2,3-Βουτανοδιόνη	570				
	Κροτοναλδεΰδη			33,53		
	Φορμαλδεΰδη	350		443,65		
	Φουρφουράλη	230				
	Επτανάλη	3				
	Επτανόνη	6				

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
	Εξανάλη	13				
	Ισοβαλεραλδεΰδη			10,2		
	Μεθυλοαιθυλοκετόνη	260				
	Οκτανόνη	15				
	Πεντανόνη	15				
	p-τολουαλδεΰδη			5,85		
	Προπιοναλδεΰδη	9		112,6		
Διοξίνες/ Φουράνια (PCDD/F)	TCDD				1,6	
	PeCDD				3	
	HxCDD				1,3	
	HpCDD				0,8	
	OCDD				0,3	
	TCDF				18	
	PeCDF				14	
	HxCDF				4	
	HpCDF				1	
	OCDF				0,5	
	Σύνολο PCDD/F				44,5	

4.4. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις στο Έδαφος

Τα εδάφη μπορούν να λειτουργήσουν ως πηγές ή καταβόθρες πτητικών οργανικών ενώσεων Πολλές από τις σχηματιζόμενες πτητικές οργανικές ενώσεις παράγονται από μικροοργανισμούς και θα ήταν πολύ χρήσιμο να διερευνηθούν οι μικροβιακές κοινότητες του εδάφους μελετώντας το προφίλ των πτητικών οργανικών ενώσεων τους. Οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από το έδαφος εξαρτώνται από τις μεταβολικές οδούς που δραστηριοποιούνται στις μικροβιακές κοινότητες του εδάφους και από την ποιότητα των ενεργειακών υποστρωμάτων που είναι διαθέσιμα στα μικρόβια του εδάφους. Οι μικροοργανισμοί παράγουν πτητικές οργανικές ενώσεις για διάφορους λόγους. Οι υψηλότερες ποσότητες πτητικών οργανικών ενώσεων παράγονται ως μεταβολικά τελικά προϊόντα των διεργασιών αναερόβιας ζύμωσης. Οι μικροβιακές πτητικές ουσίες βελτιώνουν επίσης την ανάπτυξη και την υγεία των φυτών καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους και βοηθούν στο σπάσιμο του λήθαργου των σπόρων, στην αύξηση της βλάστησης των σπόρων, της σφριγηλότητας των δενδρυλλίων, του όγκου των ριζών και της επιφάνειας των φύλλων και στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της φωτοσύνθεσης και της απόδοσης των φυτών. Οι μικροβιακές πτητικές ουσίες προκαλούν επίσης συστηματική ανοχή στις αβιοτικές πιέσεις και προετοιμάζουν την αντίσταση του φυτού έναντι παρασίτων και παθογόνων με διαφορετικούς τρόπους ζωής.[106] Επίσης, η εξωκυτταρική αποδόμηση σύνθετων οργανικών μορίων ή ξενοβιοτικών μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πτητικών οργανικών ενώσεων που χάνονται πριν μπορέσουν να απορροφηθούν και να αποικοδομηθούν περαιτέρω. Τουλάχιστον ορισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από την αποσύνθεση οργανικών υλικών όπως τα απορρίμματα φύλλων ή οργανικά απόβλητα μπορεί να προέρχεται από απώλειες τέτοιων "σχεδόν αποικοδομημένων" μεταβολιτών.[107]

Στα εδάφη, οι πτητικές οργανικές ενώσεις παράγονται κυρίως από φυτά και μικροοργανισμούς. Έχουν εντοπιστεί πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από τις ρίζες των φυτών (και τη σχετική μυκόρριζα) ή τα σπορόφυτα και προτάθηκαν προτάσεις για τις λειτουργίες τους. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτών και μικροβίων που προκαλούνται

[106] Rouhallah Sharifi, Je-Seung Jeon, Choong-Min Ryu: "Belowground plant–microbe communications via volatile Compounds", *Journal of Experimental Botany*, **73**, 2, (2022), pp. 463–486, doi:10.1093/jxb/erab465

[107] H. Insam, M.S.A. Seewald: "Volatile organic compounds (VOCs) in soils", *Biology and Fertility of Soils*, **46**, (2010), pp. 199-213, doi:10.1007/s00374-010-0442-3

από τις πτητικές οργανικές ενώσεις, καθώς και η παραγωγή, η μέτρηση και οι επιδράσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων στα φυτά έχουν συζητηθεί σε αρκετές ανασκοπήσεις.[108,109,110]
Μία από τις πιο σημαντικές εργασίες ανασκόπησης για την παρουσία πτητικών οργανικών ενώσεων στο έδαφος έχει γίνει το 1976. Οι οργανικές πτητικές ουσίες που υπάρχουν στο έδαφος μπορούν να προέρχονται από ποικίλες πηγές, τόσο εσωτερικές όσο και εξωτερικές του εδάφους. Δεδομένου ότι το έδαφος καθίσταται τελικά χώρος εναπόθεσης πολλών υλικών που προέρχονται από άλλα περιβάλλοντα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δυνητική συμβολή αυτών των εξωγενών οργανικών πτητικών ουσιών, είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης, στο συνολικό πτητικό φορτίο του εδάφους. Αν και διάφοροι τύποι οργανικών πτητικών έχουν ανιχνευθεί στο έδαφος, οι συγκεκριμένες θέσεις σύνθεσής τους σπάνια έχουν καθοριστεί με σαφήνεια. Επιπλέον, δεν υπάρχουν ουσιαστικά πληροφορίες σχετικά με το ρυθμό και τη διάρκεια της παραγωγής τους, σχετικά με την ποσότητα ενός συγκεκριμένου πτητικού που υπάρχει σε ένα έδαφος σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή ή σχετικά με τον χρόνο κατακράτησης συγκεκριμένων πτητικών ουσιών και την επίδραση διαφόρων εδαφικών παραγόντων σε αυτό. Επιπλέον, συνήθως δεν είναι σαφές εάν οι πτητικές ουσίες που ανιχνεύονται είναι "πρωτογενείς" ενώσεις (δηλαδή, που προέρχονται απευθείας από φυτά, μικρόβια ή άλλες βιοτικές ή αβιοτικές πηγές) ή εάν είναι "δευτερογενή" μικροβιακά υλικά που προκύπτουν από μετασχηματισμούς πρωτογενών ενώσεων. Κατά συνέπεια, η απόδοση των οργανικών πτητικών ουσιών που ανιχνεύονται στο έδαφος γίνεται θολή μεταξύ πρωτογενών και δευτερογενών πηγών. Στην εργασία έχουν αναφερθεί πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις που αποδίδονται στην επίδραση μικροοργανισμών είτε σε ζωντανά είτε σε νεκρά φυτά. Μερικές από αυτές τις ενώσεις είναι αιθυλένιο, ακεταλδεΰδη, ισοβουτυραλδεΰδη, βαλεραλδεΰδη, ισοβαλεραλδεΰδη, 2-μεθυ-βουτανόλη, μεθανόλη, αιθανόλη, άλλες C1 έως C10 αλδεΰδες και αλκοόλες, τερπένια, οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, αρωματικές ενώσεις (π.χ. ναφθαλένια), εστέρες, κετόνες.[111] Στην εργασία αυτή, αναφέρεται και η ανίχνευση οργανικών ενώσεων από υδατικά εκχυλίσματα εδάφους. Η εργασία που αναφέρεται αφορούσε τη μελέτη διαφόρων εδαφών με αέρια χρωματογραφία κατέστησε δυνατή την ταυτοποίηση αρκετών αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και θειοφενίου στα υδατικά εκχυλίσματα τους. Η πρώτη εργασία που περιγράφει την ταυτοποίηση βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p/m-ξυλολίου, ο-ξυλολίου και ναφθαλενίου στο έδαφος έγινε το 1966. Διερευνήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί τύποι εδάφους, που προέρχονταν από το επιφανειακό οργανικό στρώμα λιβαδιού, καλλιεργημένου εδάφους, δασικού εδάφους και άγονου εδάφους (podsol). Κάθε ένα από αυτά τα εδάφη περιείχε όλες τις προς εξέταση ενώσεις, αλλά οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονταν από 1 έως 5 ppm (mg/kg) και ποίκιλαν από το ένα έδαφος στο άλλο. Στην εργασία αναφέρεται πως δεν υπήρχαν στοιχεία σχετικά με την προέλευση αυτών των ενώσεων. Οι συγγραφείς ανέφεραν μικροβιακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στο έδαφος, καθώς είχαν βρει αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε βακτήρια, και υδρογονάνθρακες στην καλλιέργεια μούχλας.[112]
Σε πιο πρόσφατη εργασία σχετική με πτητικές οργανικές ενώσεις στο έδαφος, αναφέρονται κατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων αντίστοιχες με την αναφορά 111. Αναφέρεται επίσης πως αρκετές αρωματικές ενώσεις έχουν παρατηρηθεί ως εκπέμπονται από δείγματα

---

108 C.J. Linton, S.J.L. Wright: "Volatile organic compounds: microbiological aspects and some technological implications", *Journal of Applied Bacteriology*, **75**, 1, (1993), pp. 1-12, doi:10.1111/j.1365-2672.1993.tb03400.x

109 J.N. Cape: "Effects of airborne volatile organic compounds on plants", *Environmental Pollution*, **122**, 1, (2003), pp. 145-157, doi:10.1016/S0269-7491(02)00273-7

110 J. Peñuelas, J. Llusià: "The Complexity of Factors Driving Volatile Organic Compound Emissions by Plants", *Biologia Plantarum* **44**, (2001), pp. 481–487, doi:10.1023/A:1013797129428

111 Guenther Stotzky, Susan Schenck, George C. Papavizas: "Volatile Organic Compounds and Microorganisms", *CRC Critical Reviews in Microbiology*, **4**, 4, (1976), pp. 333-382, doi: 10.3109/10408417609102303

112 P. Simonart, L. Batistic: "Aromatic Hydrocarbons in Soil", *Nature*, **212**, (1966), pp. 1461-1462, doi:10.1038/2121461b0

εδάφους. Οι μικροοργανισμοί και τα φυτά απελευθερώνουν αρωματικές ενώσεις μέσω της οδού αρωματικού μεταβολισμού (shikimate) ή μέσω της αποικοδόμησης της φαινυλαλανίνης ή της τυροσίνης. Οι αρωματικές ενώσεις εκπέμπονται από τα φυτά υπό συνθήκες στρες και απορροφώνται από χουμικές ουσίες στο έδαφος. Το τολουόλιο είναι μία από τις αρωματικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν περισσότερο από τα δείγματά της έρευνας Το τολουόλιο είναι μάλλον μια ένωση που συνδέεται με το πετρέλαιο, είτε φυσικό (αργό πετρέλαιο) είτε από παράγωγα, όπως διαλύτες, βενζίνη ή άλλα καύσιμα, καθώς και στη διαδικασία παραγωγής ξυλοκάρβουνου. Η ροή αυτής της ένωσης από το έδαφος είναι πάντα πολύ χαμηλή, αλλά λόγω των διαφόρων επιπτώσεων που μπορεί να έχει αυτή η ένωση στην υγεία είναι σημαντικό να ποσοτικοποιηθούν και να χαρακτηριστούν οι εκπομπές. Ανιχνεύθηκαν επίσης μονοτερπένια και p-κυμένιο (1-μεθυλο-3-(1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο), μια αρωματική ένωση που σχηματίζεται από την οξείδωση των μονοτερπενίων. Αναφέρεται επίσης ότι οι εκπομπές μονοτερπενίων από τα δάση υπερβαίνουν εκείνες από τη γεωργία.[113]

4.5. Όρια Ρύπων στο Έδαφος

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχουν θεσπιστεί όρια για την περιεκτικότητα του εδάφους σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Υπάρχει η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2024/2881 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου (13/10/2024)[114] για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και για καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη όπου αναφέρονται πτητικές οργανικές ενώσεις και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, χωρίς όμως όρια για το έδαφος. Υπάρχει η Στρατηγική της ΕΕ για το έδαφος με ορίζοντα το 2030 COM(2021) 699 final (17/11/2021)[115] που αναμένεται να καθορίσει όρια και για την ποιότητα του εδάφους.
Το 2007 εξεδόθη η αναφορά "Derivation Methods of Soil Screening Values ιn Europe, A Review and Evaluation of National Procedures Towards Harmonisation" από το Ιταλικό Ινστιτούτο Προστασίας περιβάλλοντος ISPRA (Italian Institute for Environmental Protection and Research), για λογαριασμό της Ευρωπαϊκής Επιτροπής που είχε ως στόχο των καθορισμό ορίων διαλογής για την ποιότητα του εδάφους.[116] Οι τιμές διαλογής εδάφους (soil selection values SSV) είναι γενικά πρότυπα ποιότητας που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ρύπανσης του εδάφους. Οι SSV που υιοθετούνται στις ευρωπαϊκές χώρες ποικίλλουν ευρέως από πολλές απόψεις. Η χρήση των SSV ποικίλλει από τον καθορισμό μακροπρόθεσμων στόχων ποιότητας, μέσω της ενεργοποίησης περαιτέρω ερευνών, έως την επιβολή διορθωτικών μέτρων. Οι μέθοδοι διαμόρφωσης των SSV έχουν επιστημονικές και πολιτικές βάσεις. Διαφέρουν επίσης από χώρα σε χώρα και οι αριθμητικές τιμές SSV ποικίλλουν κατά συνέπεια.
Οι τιμές SSV μπορεί να σχετίζονται με διαφορετικά επίπεδα κινδύνου, π.χ. αμελητέος κίνδυνος ή δυνητικά μη αποδεκτά επίπεδα κινδύνου. Σε γενικές γραμμές, ο καθορισμός αμελητέων επιπέδων κινδύνου αποσκοπεί στον αποκλεισμό της εμφάνισης οποιουδήποτε είδους δυσμενών επιπτώσεων ακόμη και στις πιο ευαίσθητες χρήσεις γης. Χαρακτηρίζεται από τον πολύ υψηλό συντηρητισμό, την ολοκληρωμένη προστασία του φυσικού περιβάλλοντος και τον καθορισμό μακροπρόθεσμων στόχων βιωσιμότητας. Από την άλλη, ο καθορισμός δυνητικά μη αποδεκτών επιπέδων κινδύνου αποσκοπεί στην πρόληψη της

---

[113] Letizia Abis, Benjamin Loubet, Raluca Ciuraru, Florence Lafouge, Samuel Dequiedt, Sabine Houot, Pierre Alain Maron, Sophie Bourgeteau-Sadet: "Profiles of volatile organic compound emissions from soils amended with organic waste products", *Science of The Total Environment*, **636**, (2018), pp. 1333-1343, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.232

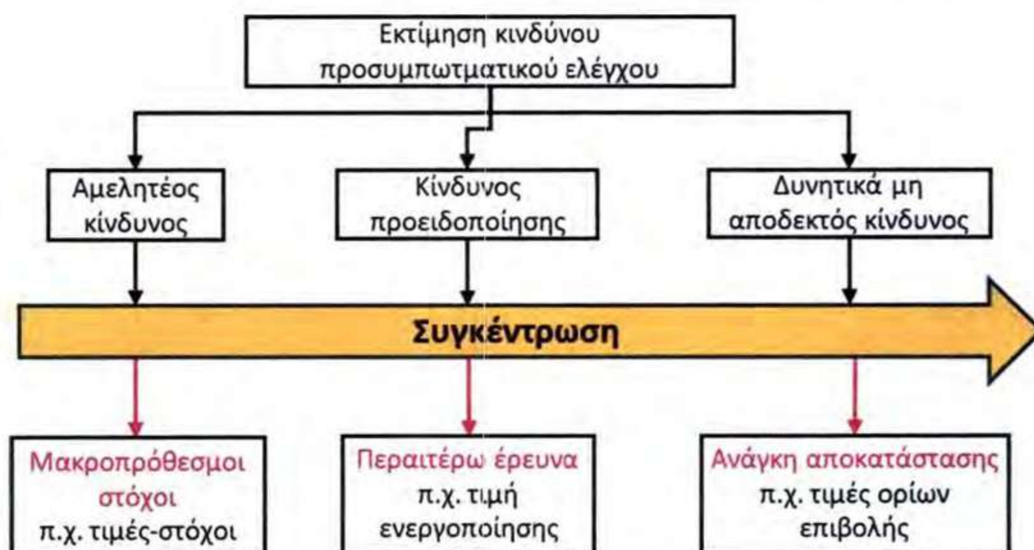
[114] Οδηγία (ΕΕ) 2024/2881 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2024 για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και για καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη (αναδιατύπωση), ELI:http://data.europa.eu/eli/dir/2024/2881/oj

[115] EU Soil Strategy for 2030, COM (2021) 699 final, https://ec.europa.eu/environment/publications/eu-soil-strategy-2030_en

[116] C. Carlon, (Editor): "Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization", EUR 22805-EN, European Commission, Joint Research Centre, Ispra, 2007, https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB_Archive/eusoils_docs/other/EUR22805.pdf

εμφάνισης σημαντικών δυσμενών επιπτώσεων. Χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο συντηρητισμό και λειτουργική προοπτική προστασίας του εδάφους που κατευθύνεται στην υποστήριξη της ανθρώπινης διαβίωσης και των κύριων οικολογικών λειτουργιών. Είναι σημαντικό να υπάρχει κατά νου ότι, εξ ορισμού, οι SSV σχετίζονται με γενικά σενάρια/χρήσεις γης και δεν λαμβάνουν υπόψη τις ειδικές συνθήκες του τόπου. Για το λόγο αυτό, ο όρος "δυνητικά" χρησιμοποιείται εδώ για να διαφοροποιηθεί από τον "πραγματικό" κίνδυνο που θα μπορούσε να εκτιμηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις τρέχουσες ειδικές χρήσεις γης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Το επίπεδο κινδύνου που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον καθορισμό μιας συγκεκριμένης τιμής ελέγχου σχετίζεται συνήθως με την προβλεπόμενη εφαρμογή εντός του νομικού πλαισίου. Από αυτή την άποψη, δεν υπάρχουν σταθεροί κανόνες, αλλά κοινές πρακτικές. Οι μακροπρόθεσμοι στόχοι για την ποιότητα του εδάφους, για παράδειγμα, βασίζονται συνήθως στο αμελητέο επίπεδο κινδύνου· στην περίπτωση αυτή, η SSV μπορεί να σχετίζεται με πολυλειτουργικές χρήσεις του τόπου ή θα μπορούσε να αποτελεί αναπαράσταση της βιώσιμης ποιότητας του εδάφους. Εξ ορισμού και για πρακτικούς λόγους, οι φυσικές μέσες βασικές τιμές συχνά θεωρείται ότι συνδέονται με αμελητέο επίπεδο κινδύνου (οι ποιοτικοί στόχοι του εδάφους χαμηλότεροι από το μέσο επίπεδο υποβάθρου δεν θα ήταν εφικτοί). Από την άλλη, η πιθανή ανάγκη για ανάληψη δράσης σχετίζεται συχνά με επίπεδα που υποδηλώνουν δυνητικά μη αποδεκτό κίνδυνο. Σε έναν διευρυμένο ορισμό, οι δράσεις μπορούν να περιλαμβάνουν αποκατάσταση, περιορισμούς στη χρήση γης, επείγουσα ανάγκη αποκατάστασης, περαιτέρω έρευνες και/ή την εφαρμογή εκτίμησης κινδύνου για συγκεκριμένο τόπο.



Σχήμα 4.11. Παράδειγμα καθορισμού τιμών διαλογής με βάση διάφορα επίπεδα κινδύνου και διαφορετικές τιμές διαλογής που εφαρμόζονται

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ανάγκη για περαιτέρω έρευνα σχετίζεται με ορισμένα ενδιάμεσα επίπεδα κινδύνου. Ένας χρήσιμος ενδιάμεσος κίνδυνος συνδέεται στη συνέχεια με ένα σενάριο που βασίζεται σε γενικές (προστατευτικές) παραδοχές, η εγκυρότητα των οποίων θα μπορούσε να ελεγχθεί σε μια εκτίμηση επικινδυνότητας για συγκεκριμένο χώρο. Η μεγαλύτερη συντηρητικότητα των ορίων ενδιάμεσου κινδύνου σε σχέση με τα δυνητικά απαράδεκτα όρια κινδύνου αποτελεί τη βάση για τη διάκριση μεταξύ εδαφών επαρκούς ποιότητας και εδαφών που απαιτούν περαιτέρω έρευνες. Ως εκ τούτου, σε ορισμένες περιπτώσεις, τρεις ομάδες SSV μπορούν να συναχθούν με βάση αμελητέα, ενδιάμεσα (προειδοποίηση) και δυνητικά μη αποδεκτά επίπεδα κινδύνου, και αυτά τα SSV πρέπει να

εφαρμόζονται ως μακροπρόθεσμοι στόχοι ποιότητας, τιμές ενεργοποίησης και τιμές αποκοπής (απαιτείται αποκατάσταση), αντίστοιχα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.11.

Πίνακας 4.10. Εφαρμογές των τιμών διαλογής χρήσεων γης στις συμμετέχουσες χώρες της ΕΕ

Χώρα	Εφαρμογές Χρήσης Γης για SSV					
	Αγροτική	Φυσική	Αναψυχής	Οικιστική		Βιομηχανική
Αυστρία	Γεωργικές ή κηπουρικές χρήσεις, καθώς και μη αγροτικά οικοσυστήματα	Οικιστικές περιοχές, γήπεδα, παιδότοποι				
Βέλγιο – Φλάνδρα	Αγροτική	Φυσική	Αναψυχής	Οικιστική		Βιομηχανική
Βέλγιο – Βαλονία	Αγροτική	Φυσική	Αναψυχής	Οικιστική		Βιομηχανική
Τσεχία	Αγροτική	Φυσική	Αναψυχής	Οικιστική		Βιομηχανική
Δανία		Γενική				
Φινλανδία		Οικιστική				
Γερμανία	Αγροτική	Χώροι πρασίνου	πάρκα/ αναψυχή	Παιδική χαρά	Οικιστική	Βιομηχανική
Ιταλία		Οικιστική/ζώνες πρασίνου				Εμπορική/ βιομηχανική
Λιθουανία	Αγροτική, αναψυχής και οικιστική					
Πολωνία	Αγροτική και αστικοποιημένη γη	Προστασία της φύσης και των υπόγειων υδάτων	Αγροτική και αστικοποιημένη γη			Βιομηχανική, ορυχεία και μεταφορές
Σλοβακία	Αγροτική	Γενική				
Ισπανία		Φυσική	Αστική/οικιστική			Βιομηχανική
Σουηδία		Ευαίσθητες χρήσης γης				Λιγότερο ευαίσθητες με ή χωρίς προοστασία υπόγειων υδάτων
Ολλανδία		Γενική				
Μεγάλη Βρετανία	Περιαστικές καλλιέργειες	Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου	Οικιστική με ανάπτυξη φυτών	Οικιστική χωρίς ανάπτυξη φυτών		Εμπορική/ βιομηχανική

Συνοπτικά, οι τιμές ελέγχου μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικές κατηγορίες κινδύνου, οι οποίες ονομάζονται ευρέως αμελητέος κίνδυνος, κίνδυνος προειδοποίησης και δυνητικά μη αποδεκτός κίνδυνος. Ωστόσο, η εκτίμηση που προκαλείται από κάθε κατηγορία κινδύνου εξαρτάται από τον εθνικό κανονισμό. Επιπλέον, μπορούν να διακριθούν σε τιμές κινδύνου διαλογής και σε τιμές συγκέντρωσης κινδύνου ανά τοποθεσία. Οι χρήσεις γης για τις χώρες που συμμετείχαν στην έρευνα του ISPRA παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.11. Τιμές διαλογής για αμελητέο κίνδυνο οργανικών προσμίξεων (mg/kg ξηρού βάρους)

	Βέλγιο – Βαλονία	Τσεχία	Ολλανδία	Σλοβακία
Βενζόλιο	0,1	0,03	0,01	
Αιθυλοβενζόλιο	0,1	0,04	0,0021	
Τολουόλιο	0,1	0,03	0,0007	
Ξυλόλιο	0,2	0,03	0,0007	
Ναφθαλένιο		0,05		0,01
Ανθρακένιο		0,1		0,1
Βενζο[a]ανθρακένιο	0,01	0,1		1
Βενζο(g,h,i)περυλένιο	0,01	0,05		10
Βενζο[a]πυρένιο	0,01	0,1		0,1
Τριχλωροαιθυλένιο			0,1	0,01
PCB		0,02	0,02	

Πίνακας 4.12. Τιμές διαλογής για τον κίνδυνο προειδοποίησης για τις σημαντικότερες οργανικές προσμίξεις (οικιακή χρήση) (mg/kg ξηρού βάρους)

	Αυστρία	Βέλγιο Φλάνδρα	Βέλγιο Βαλονία	Τσεχία	Φινλανδία	Γερμανία	Σλοβακία	Δανία	Σουηδία
Βενζόλιο		0,5	0,2	0,5	0,02		0,5	1,5	0,2
Αιθυλοβενζόλιο		5	5,6	25			5		50
Τολουόλιο		15	3,3	50			3		35
Ξυλόλιο		15	2	25			5		60
Βενζο[a]ανθρακένιο		10,5	1	4	1		5		
Βενζο[g,h,i]περυλένιο		3920	3	20			10		
PAH (σύνολο)	1				15		20	4	
PCDD/PCDF (σε ng I-TEQ TeCdd/g)	10			0,1	0,00001	1,000			0,00025
Βενζο[a]πυρένιο	0,5		0,5	1,5	0,2	4	1		
PCB	0,2			2,5	0,1	0,8			4

Πίνακας 4.13. Τιμές διαλογής για δυνητικά απαράδεκτο κίνδυνο (βιομηχανική χρήση εδάφους) για οργανικές προσμίξεις (mg/kg ξηρού βάρους)

	Βέλγιο - Φλάνδρα	Βέλγιο - Βρυξέλες	Βέλγιο - Βαλονία	Φινλανδία	Ιταλία	Πολωνία	Ισπανία	Μεγάλη Βρετανία
Βενζόλιο	1	1	0,6	1	2	76,5	10	
Αιθυλοβενζόλιο	70	70	76	50	50	130	100	48000
Τολουόλιο	200	200	85	25	50	117,5	100	
Ξυλόλιο	190	190	20	50	50	77,5	100	
Ναφθαλένιο	160	160		15	50	25	10	
Ανθρακένιο	4690	4690		15	50	25	100	
Βενζο[a]ανθρακένιο	30	30	10	15	10	25	20	
Βενζο[g,h,i]περυλένιο	4690	4690	100		10	52,5		
PAH (σύνολο)				30	100	110		
Διχλωρομεθάνιο	3,5	3,5		5	5		60	
Τριχλωροαιθυλένιο	10	10		5	10		70	
Τετραχλωρομεθάνιο	1	1			5		1	
Εξαχλωροβενζόλιο	55	55		2	5		1	
Φαινόλη					60	51,5	100	78
Κρεσόλες (σύνολο)					25	51,5	100	
Ατραζίνη (p)				2	1	3		
PCB		10,4		5	5	2,75	0,8	
MTBE	140	140		50	250			
1,1,1-τριχλωροαιθάνιο	300	300			50			
Βενζο[a]πυρένιο	3	3	8,8	15	10	22,5	2	

Πίνακας 4.14. Τιμές διαλογής για δυνητικά μη αποδεκτό κίνδυνο (χρήση εδάφους σε κατοικίες) για τους σημαντικότερους οργανικούς ρύπους (mg/kg ξηρού βάρους)

	Αυστρία	Βέλγιο Φλάνδρα	Βέλγιο Βρυξέλες	Βέλγιο Βαλονία	Τσεχία	Φινλανδία	Ιταλία	Λιθουανία	Ολλανδία	Πολωνία	Ισπανία	Μεγάλη Βρετανία	Δανία
Βενζόλιο		0,5	0,5	0,4	0,8	0,2	0,1	0,5	1	12,6	1		
Αιθυλοβενζόλιο		5	5	28	50	10	0,5	5	50	38	20	41	
Τολουόλιο		15	15	33	100	5	0,5	0,1	130	38	30		
Ξυλόλιο		15	15	10	30	10	0,5	0,1	25	18	100		
Ναφθαλένιο		5	5		60	5	5	5		12,5	8		
Ανθρακένιο		70	70		60	5	5	5		12,5	100		
Βενζο[a]ανθρακένιο		10,5	10,5	5	5	5	0,5			12,5	2		
Βενζο[g,h,i]περυλένιο		3920	3920	15	30		0,1			10			
PAH (σύνολο)	50					30	10	5	40	30			40
Διχλωρομεθάνιο		0,35	0,35			1	0,1	2	10		6		
Τριχλωροαιθυλένιο		1,4	1,4			1	1	2	60		7		
Τετραχλωρομεθάνιο		0,02	0,02				0,1	1	1		0,5		
Εξαχλωροβενζόλιο		0,1	0,1			0,05	0,05	0,5			0,1		
Φαινόλη							1	10	40	10,25	70	280	
Κρεσόλες (σύνολο)							0,1		5	10,25	40		
Ατραζίνη (p)						1	0,01		6	3			
DDT (άθροισμα DDT, DDE & DDD)						1			4	2,01			
PCB	1		0,9		5	0,5	0	0,1	1	0,55	0,08		
MTBE		9	9			5	10		100				
1,1,1-τριχλωροαιθάνιο		13	13				0,5		15				
Χωροβενζόλια (σύνολο)									30	1,05			
Βενζο[a]πυρένιο	5	1,5	1,5	4,4	2	2	0,1	0,1			7,5	0,2	
PCDD/PCDF (σε ng I-TEQ TeCdd/g)					0,5	0,0001	1,00 E-5		0,001				

Οι πίνακες 4.11 – 4.14 που προηγούνται δίνουν τιμές διαλογής για τα επίπεδα αμελητέου κινδύνου, κινδύνου προειδοποίησης και δυνητικά μη αποδεκτού κινδύνου για τις χώρες μέλη που συμμετείχαν στην έρευνα του ISPRA.

Κεφάλαιο 5

5.1. Δειγματοληψίες – Δείγματα

Κατά τη διάρκεια της διερεύνησης του τραγικού δυστυχήματος πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες από το χώρο του συμβάντος, από προσωπικά αντικείμενα επιβαινόντων, και από διάφορα σημεία είτε στοιχείων των συρμών (ηλεκτρομηχανές, βαγόνια, αντικείμενα των βαγονιών). Επίσης, ζητήθηκε από το συντάκτη της αναφοράς η δειγματοληψία και ανάλυση δειγμάτων ελαίου σιλικόνης από τους μετασχηματιστές των ηλεκτρομηχανών.

- 1η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 25/29-03-2023. Αφορά 25 δείγματα από το χώρο του συμβάντος
- 2η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 42/29-09-2023. Αφορά 13 δείγματα από αντικείμενα επιβαινόντων στην επιβατική αμαξοστοιχία
- 3η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 51/25-10-2023. Αφορά 14 δείγματα (χώμα και αντικείμενα από το χώρο του συμβάντος και το φυλασσόμενο χώρο του ΟΣΕ στο Κουλούρι Λάρισας)
- 4η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 12/05-04-2024. Αφορά 45 δείγματα χώματος (το ένα χόρτα) από το χώρο του συμβάντος
- 5η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 13/18-04-2024. Αφορά 52 δείγματα, κυρίως χώμα καθώς και καμένα κλαδιά, υφάσματα και διάφορα αντικείμενα
- 6η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 17/31-05-2024. Αφορά 25 δείγματα από ξύλα και επιχρίσματα από μεταλλικές επιφάνειες φορτάμαξας
- 7η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 23/29-07-2024. Αφορά 2 δείγματα μεταλλικών τμημάτων από εμπορευματοκιβώτιο (container)
- 8η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 25/30-08-2024. Αφορά 3 δείγματα εσωτερικής επένδυσης βαγονιού της επιβατικής αμαξοστοιχίας
- 9η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 33/30-09-2024. Αφορά 4 δείγματα ελαίων σιλικόνης από το εσωτερικό των μετασχηματιστών

Συνολικά, το προσωπικό του ΓΧΚ ανέλυσε 183 δείγματα διαφόρων ειδών, με στόχο τη διευκόλυνση της διερεύνησης της υπόθεσης με την παροχή όχι μόνο των αναλύσεων, αλλά και παροχής πληροφοριών σχετικά με τις ουσίες που ανιχνεύθηκαν σε κάθε δείγμα.

Από το ξεκίνημα της διαδικασίας αξιολόγησης των δεδομένων θα πρέπει να δηλωθούν τα εξής:

1. Τα αποτελέσματα που τέθηκαν υπό διερεύνηση είναι αυτά που υποβλήθηκαν από τις αναλύσεις που διεξήγαγε το προσωπικό του ΓΧΚ.
2. Δεν είναι δυνατόν εκ των υστέρων να γίνουν σχόλια για την προέλευση των δειγμάτων (π.χ. σημείο δειγματοληψίας, χρόνος δειγματοληψίας κλπ).
3. Έγινε προσπάθεια σχολιασμού των αποτελεσμάτων του ΓΧΚ σε σχέση με ευρήματα από τη βιβλιογραφία, όσο αυτό ήταν εφικτό.
4. Τα δεδομένα της βιβλιογραφίας είναι αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων που διεξάγονται υπό συγκεκριμένες συνθήκες και με καθορισμένο στόχο. Για παράδειγμα, οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν αντικείμενο έρευνας ως συστατικά πολύ χρήσιμα στη χημική βιομηχανία, ως ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων που σχετίζονται με την ποιότητα της ατμόσφαιρας και ως ενώσεις που σχηματίζονται σε συνθήκες ατελούς καύσης. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν αντικείμενο έρευνας λόγω της τοξικότητάς τους (κάποιοι είναι καρκινογόνοι και μεταλαξιογόνοι), κι επειδή ανιχνεύονται ως συστατικά της αιθάλης. Είναι τρομερά δύσκολο να βρεθούν βιβλιογραφικά δεδομένα που να έχουν άμεση συσχέτιση με τις συνθήκες που επικράτησαν στο τραγικό συμβάν, επομένως σε αρκετές περιπτώσεις μπορούν να θεωρηθούν ως ένδειξη και τίποτε περισσότερο.
5. Για ένα πολύ μεγάλο αριθμό ενώσεων που ανιχνεύθηκαν δεν κατέστη δυνατό να βρεθεί κάποια αναφορά που να μπορεί να τα συσχετίσει με προϊόντα που έχουν καταγραφεί σε πειραματικές μετρήσεις που αφορούν συνθήκες καύσης. Σε αυτές τις

ενώσεις περιλαμβάνονται τόσο φυσικά συστατικά όσο και συστατικά που είναι προϊόντα χημικής σύνθεσης.

6. Τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως άγνωστα επειδή δεν πρόκειται για εμπορικά προϊόντα που θα έπρεπε να συγκριθούν τα χαρακτηριστικά τους με τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Χρησιμοποιήθηκαν αρκετές τεχνικές με στόχο την απομόνωση και την ταυτοποίηση όσο το δυνατόν περισσότερων ενώσεων.
7. Θα γίνει ένας πιο αναλυτικός σχολιασμός στα δείγματα που περιέχουν ξυλόλιο επειδή αυτή είναι η ένωση που μετρήθηκε ποσοτικά.

5.2. Κατηγορίες Ενώσεων

Υπάρχουν μερικές κατηγορίες ενώσεων που έχουν ανιχνευτεί σε σημαντικό έως μεγάλο αριθμό δειγμάτων και κάποιες από αυτές πιθανότατα σχετίζονται με τις συνθήκες του τραγικού συμβάντος. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- **Διμεθυλοσιλοξάνια**. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται γραμμικά και κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια. Στην ομάδα των γραμμικών διμεθυλοσιλοξανίων ανήκει και το έλαιο σιλικόνης που χρησιμοποιείται ως ψυκτικό έλαιο στις ηλεκτράμαξες των συρμών. Τα κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια αποτελούν προϊόν θερμικής καταπόνησης των ελαίων σιλικόνης και παράγονται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Γραμμικά διμεθυλοσιλοξανια ανιχνεύθηκαν σε 59 δείγματα, κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 39 δείγματα. Από κοινού παρουσία γραμμικών και κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων ανιχνεύθηκε σε 27 δείγματα.
- **Αρωματικοί υδρογονάνθρακες**. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις με χαρακτηριστική κυκλική δομή. Οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (με έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριο) χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές της χημικής βιομηχανίας και αποτελούν συστατικά της βενζίνης με υψηλό αριθμό οκτανίου. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (με τρεις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους στο μόριο) είναι ενώσεις που ανιχνεύονται σε συνθήκες ατελούς καύσης όπως οι πυρκαγιές. Αποτελούν αντικείμενο έρευνας επειδή κάποιοι από αυτούς έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνοι ή μεταλαξιογόνοι. Ενδιάμεση κατηγορία μεταξύ των μονοαρωματικών και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων αποτελούν οι διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (με δύο αρωματικούς δακτυλίους ανά μόριο). Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε 30 δείγματα, διαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 14 δείγματα και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 11 δείγματα.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία συστατικών που ανιχνεύονται σε περίπτωση καύσης. Γενικά, οι φλόγες κατηγοριοποιούνται σε φλόγες προανάμιξης, όπου το καύσιμο και το οξειδωτικό (το οξυγόνο του αέρα) αναμιγνύονται πριν το μέτωπο της φλόγας και οι φλόγες χωρίς προανάμιξη καυσίμου αέρα, γνωστές ως φλόγες διάχυσης. Το καθοριστικό τους χαρακτηριστικό είναι ότι το καύσιμο και το οξειδωτικό προσεγγίζουν το μέτωπο της φλόγας από αντίθετες πλευρές. Και στις δύο θεμελιώδεις γεωμετρίες φλόγας, οι ρίζες και η θερμότητα διαχέονται από το μέτωπο της φλόγας στο επερχόμενο καύσιμο και προκαλούν τη διάσπασή του. Ωστόσο, στην περίπτωση της διάχυσης το οξειδωτικό βρίσκεται στην άλλη πλευρά του μετώπου της φλόγας, αντί να αναμιγνύεται με το καύσιμο όπως στην περίπτωση της προανάμιξης. Έτσι, τα προϊόντα αποσύνθεσης τείνουν να αντιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζοντας μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες και τελικά αιθάλη, αντί να οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Κατά συνέπεια, οι συσκευές καύσης που περιέχουν μη προαναμεμιγμένες φλόγες (π.χ. κινητήρες ντήζελ, αεριοστρόβιλοι, βιομηχανικοί κλίβανοι), καθώς και οι περιπτώσεις πυρκαγιάς αποτελούν τις κύριες πηγές εκπομπών αιθάλης και οι μη προαναμεμιγμένες φλόγες, παρά την πολυπλοκότητά τους, αποτελούν βασικό συστατικό της έρευνας για το σχηματισμό αρωματικών ουσιών. Σημειώνεται πως η περίπτωση μιας πυρκαγιάς είναι μια κλασσική περίπτωση φλόγας διάχυσης. Επίσης, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 4.3 της αναφοράς,

υπάρχουν αναφορές που σχετίσουν την παρουσία μονοαρωματικών υδρογονανθράκων στο έδαφος με βιολογική δραστηριότητα μικροοργανισμών.

Ο αριθμός των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν υπερβαίνει κατά πολύ τις 200. Διευκρινίζεται για ακόμη μία φορά πως παρά την προσπάθεια που καταβλήθηκε ήταν αδύνατο να βρεθούν στοιχεία και δημοσιεύσεις που να μπορούσαν να συνδέσουν την παρουσία όλων αυτών των ενώσεων με υλικά που υπήρχαν πάνω στις δύο αμαξοστοιχίες.

Μία πολύ σημαντική παράμετρος με το σχολιασμό των αποτελεσμάτων έχει να κάνει και με το δείγμα στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις. Υπάρχει σειρά δειγμάτων που αποτελούνται κυρίως από αντικείμενα των επιβαινόντων στα οποία έχει ανιχνευθεί ένας πού μεγάλος αριθμός διαφορετικών συστατικών, πολλά εκ των οποίων είναι φυσικά συστατικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλο αριθμό προϊόντων καθημερινής χρήσης. Είναι αδύνατο να μπορέσουν να βρεθούν στοιχεία από τη βιβλιογραφία που να μπορούν να συσχετίσουν κάποιες ενώσεις με τα αποτελέσματα μετρήσεων σε συνθήκες καύσης. Στο διαβιβαστικό με ΑΠ ΕΜΠ 42/13-10-2023 του ΓΧΚ, έχει γίνει μια πολύ σημαντική προσπάθεια κατηγοριοποίησης ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα που προήλθαν από προσωπικά αντικείμενα επιβαινόντων στην επιβατική αμαξοστοιχία, που είναι η ακόλουθη:

Α. Οξέα, αμίδια και άλλες ενώσεις που εν γένει απαντώνται στη φύση αλλά επίσης παρασκευάζονται βιομηχανικά και χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές.

Β. Μονομερή, πρόσθετα και προϊόντα αποικοδόμησης τους κυρίως από τη βιομηχανία των πλαστικών π.χ. εστέρες που αποτελούν πολύ συνήθεις πλαστικοποιητές και οξέα/αλκοόλες προϊόντα αποικοδόμησής τους.

Γ. Αλδεΰδες/κετόνες/αιθέρες/αλκοόλες, ενώσεις στις οποίες εν γένει αποδίδονται οι οσμές και που χρησιμοποιούνται στην αρωματοποιία ή ως αρτυματικές ύλες, μπορεί να βρίσκονται σε αρώματα, στα απορρυπαντικά, στα σωματικά υγρά ή και να προέρχονται από ημιτελή καύση άλλων οργανικών ουσιών.

Δ. Υδρογονάνθρακες και χλωριωμένα παράγωγα.

Πολλές από αυτές τις ενώσεις αποτελούν συστατικά των υλικών πάνω στα οποία ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν. Κάποιες ανήκουν σε προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης (αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλδεΰδες όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια της αναφοράς), ενώ υπάρχουν και προϊόντα τα οποία είναι προϊόν καύσης όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Όπως αναφέρεται και στο σχετικό έγγραφο του ΓΧΚ, κάποιες από τις ανιχνευθείσες ενώσεις είναι συνήθεις περιβαλλοντικοί ρυπαντές ή και στη συγκεκριμένη διερεύνηση μπορεί να έχουν προκύψει ως παραπροϊόντα θερμικής διάσπασης άλλων οργανικών ουσιών.

5.3. Συνοπτικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται μια προσπάθεια σχολιασμού των βασικών ευρημάτων από τις αναλύσεις του ΓΧΚ.

5.3.1. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 12

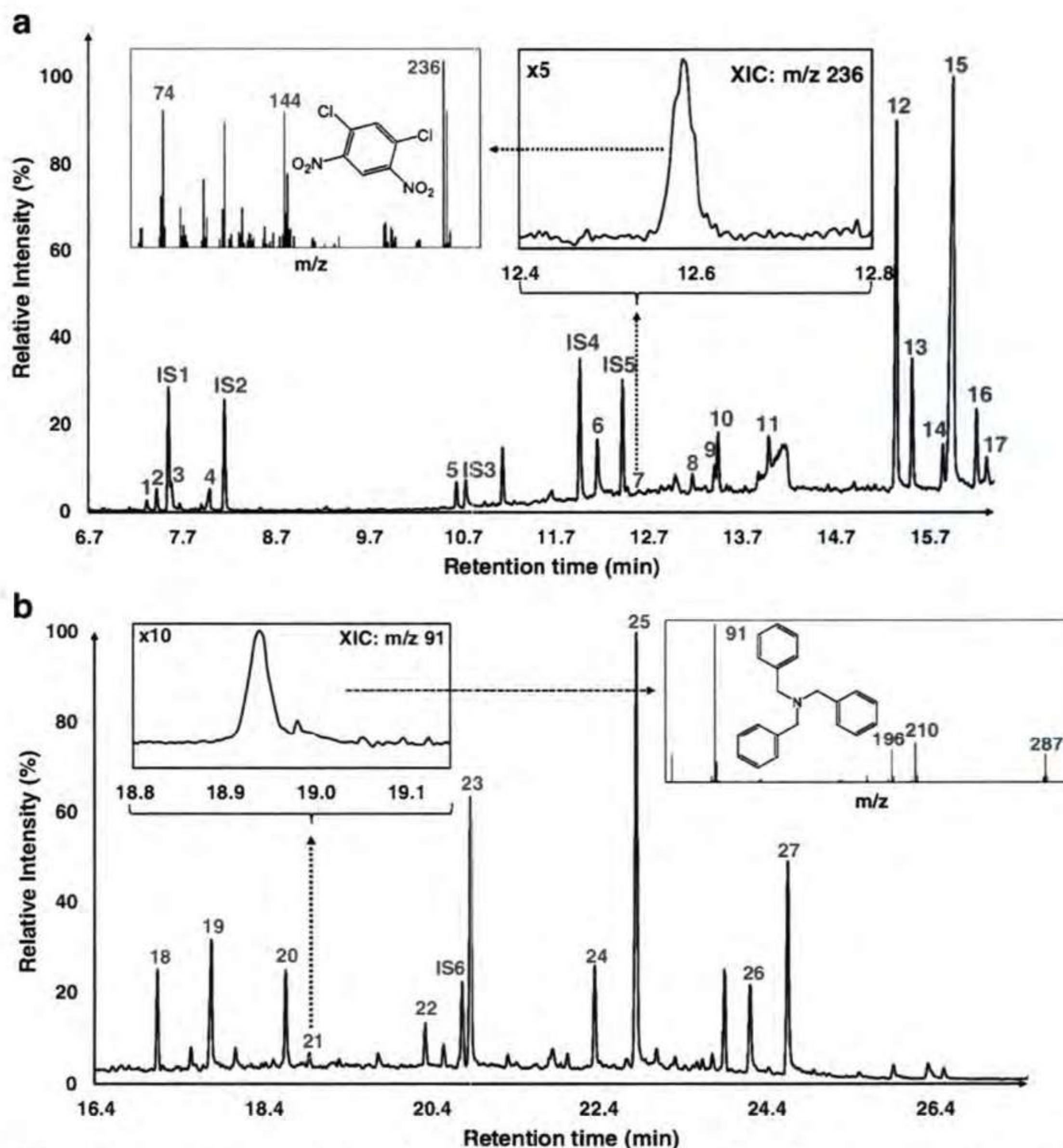
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 29-03-2023 και είναι η πρώτη μετά το τραγικό δυστύχημα. Λήφθηκαν δείγματα από διάφορα σημεία στο χώρο του συμβάντος και οι αναλύσεις τους υπεβλήθησαν από το ΓΧΚ με το έγγραφο με ΑΠ ΕΜΠ 12/06-04-2023 στις 10-05-2023. Όπως αναφέρεται και στο έγγραφο ΕΜΠ 19/12-07-2024 του ΓΧΚ, οι αρχικές αναλύσεις των δειγμάτων αποσκοπούσαν στην ταυτοποίηση ουσιών και όχι στην ποσοτικοποίησή τους. Στα περισσότερα δείγματα της σειράς (19 από τα 25) ανιχνεύθηκε έλαιο σιλικόνης (12-1, 12-2, 12-3, 12-7, 12-9, 12-10, 12-12, 12-13, 12-14, 12-15, 12-16, 12-17, 12-18, 12-19, 12-20, 12-21, 12,22, 12-23, 12-24) και σε 8 ανιχνεύθηκαν κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια (12-2, 12-3, 12-14, 12-15, 12-19, 12-20, 12-21, 12-24). Το έλαιο σιλικόνης είναι το υγρό ψύξης των μετασχηματιστών των ηλεκτραμαξών, ενώ όπως αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.7.3 της παρούσας αναφοράς τα κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια

είναι προϊόντα θερμικής διάσπασης των πολυδιμεθυλοσιλοξανίων. Τα φάσματα των δειγμάτων 12-4 και 12-12 διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα στα οποία έχει ευρεθεί έλαιο σιλικόνης (πολλές οξείες κορυφές στην περιοχή κυματαριθμών 1000 – 1100 cm^{-1}, που βρίσκεται η ευρεία ζώνη των διμεθυλοσιλοξανίων). Σε 6 δείγματα (12-2, 12-5, 12-6, 12-14, 12-20, 12-21) ταυτοποιήθηκαν ίχνη μονοαρωματικών υδρογονανθράκων και σε 6 (12-3, 12-5, 12-6, 12-18, 12-19, 12-20) διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ενώσεις με δύο αρωματικούς δακτυλίους στο μόριο). Όπως έχει αναφερθεί στις παραγράφους 4.1.2 και 4.2.3, μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες παράγονται σε περιπτώσεις καύσης διαφόρων υλικών και είναι από τις ενώσεις που έχουν ανιχνευτεί σε συνθήκες ανοιχτής καύσης. Αντίστοιχες αναφορές υπάρχουν και για σχηματισμό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε συνθήκες καύσης. Σημειώνεται πως σε αυτή τη σειρά δειγμάτων δεν ανιχνεύθηκε πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας (PAH) σε κανένα δείγμα.
Η ποσοτικοποίηση της ποσότητας ξυλολίου σύμφωνα με τα με ΑΠ ΕΜΠ 30/28-07-2023 και 12/06-04-20230 έγγραφα του ΓΧΚ έγινε στο δείγμα ΕΜΠ 12-20. Η ποσότητα του ξυλολίου που μετρήθηκε ήταν 0,35 mg/kg εδάφους. Η βιβλιογραφική έρευνα επί του θέματος αναπτύσσεται στην παράγραφο 4.1.5. Η μετρηθείσα τιμή βρίσκεται εντός του εύρους των τιμών που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία. Και μεταξύ των εργασιών που βρέθηκαν και αναφέρονται παρατηρείται πολύ μεγάλη διασπορά στα επίπεδα των μετρηθεισών τιμών. Σημειώνεται πως ενώ στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων που αφορούν μετρήσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων και γενικά πτητικών οργανικών ενώσεων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, οι δημοσιεύσεις που αφορούν μετρήσεις αντίστοιχων ενώσεων στο έδαφος είναι πολύ λίγες και υπάρχει μεγάλο εύρος διακύμανσης τιμών. Όσον αφορά τα επίπεδα τιμών διαλογής εδάφους SSV που αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 4.3, η τιμή των 0,35 mg/kg είναι άνω του ορίου αμελητέου κινδύνου οργανικών προσμίξεων (0,0007 – 0,2 mg/kg ξηρού εδάφους) και κάτω του ορίου για τον κίνδυνο προειδοποίησης για τις σημαντικότερες οργανικές προσμίξεις για χώρους οικιακής χρήσης (2 – 60 mg/kg ξηρού εδάφους). Όπως αναφέρεται στο έγγραφο του ΓΧΚ, οι συγκεντρώσεις ξυλολίου στα υπόλοιπα δείγματα εκτιμούνταν ως μικρότερες από 0,1 mg/kg. Εντελώς διαφορετικό από τα άλλα δείγματα είναι το ΕΜΠ 12-8 στο οποίο βρέθηκε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH), που είναι ηλεκτρολύτης για συσσωρευτές (μπαταρίες).

5.3.2. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 42

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 29-09-2023 και είναι η δεύτερη μετά το τραγικό δυστύχημα. Ελήφθησαν δείγματα από αντικείμενα επιβαινόντων στην επιβατική αμαξοστοιχία. Ο αναλύσεις τους υπεβλήθησαν από το ΓΧΚ με το έγγραφο με ΑΠ ΕΜΠ 42/13-10-2023 στις 21-12-2023. Η σειρά περιλάμβανε 13 δείγματα με 40 υποδείγματα. Ανιχνεύθηκαν γραμμικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 6 δείγματα (42-2, 42-4, 52-6, 42-7, 42-9, 42-13) και κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 4 δείγματα της σειράς (42-4, 42-7, 42-9, 42-12), που όπως αναφέρθηκε προέρχονται από τη θερμική διάσπαση των ελαίων σιλικόνης. Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε 4 δείγματα (42-5 ξυλόλιο, 42-11, τολουόλιο, 42-12 τολουόλιο, 42-13 στυρένιο), χωρίς να γίνει ποσοτικοποίηση. Το δείγμα 42-5 στο οποίο ανιχνεύθηκε ξυλόλιο σε 3 υποδείγματα ήταν ένα μαύρο κατεστραμμένο μπουφάν, και ξυλόλιο ανιχνεύθηκα στα υποδείγματα δεξιού μανικιού, κουκούλας και πλάτης. Το δείγμα 42-11 στο οποίο ανιχνεύθηκε τολουόλιο ήταν ένα μαύρο γυναικείο παπούτσι. Τολουόλιο ανιχνεύθηκε στο πάνω και στο κάτω τμήμα του παπουτσιού. Το δείγμα 42-12 στο οποίο ανιχνεύθηκε τολουόλιο ήταν ένα μαύρο αντρικό τσαντάκι. Το δείγμα 42-13 στο οποίο ανιχνεύθηκε στυρένιο ήταν ένα καμένο λευκό γυναικείο μπουφάν. Ελήφθησαν 3 υποδείγματα και ανιχνεύθηκε στυρένιο στο υποδείγμα 1 και στο υποδείγμα 3. Όπως έχει προαναφερθεί, μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορεί να σχηματιστούν κατά την καύση διαφόρων υλικών. Τα δείγματα είναι διαφορετικής φύσης (ρούχα, παπούτσια, βιβλία, μεταλλικά αντικείμενα) και από αυτά προήλθαν και υποδείγματα από κομμάτια αυτών. Σε

αυτή τη σειρά δειγμάτων έχει ανιχνευθεί πολύ μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων. Λόγω της πολυπλοκότητας και της διαφορετικότητας των δειγμάτων είναι τρομερά δύσκολο να μπορέσει να γίνει αντιστοίχιση των ευρημάτων των μετρήσεων του ΓΧΚ με τα υλικά κατασκευής των δειγμάτων, που επίσης δεν ήταν γνωστά.



Σχήμα 5.1. Χρωματογράφημα πολυεστερικού υφάσματος αθλητικού μπουφάν. IS1 – IS6: εσωτερικά πρότυπα.

Ενώσεις: (1) 2-φαινοξυαιθανόλη, (2) βενζοθειαζόλη, (3) κινολίνη, (4) εννεανικό οξύ, (5) 1-δωδεκανόλη, (6) 4-νιτροανιλίνη, (7) 1,3-διχλωρο-4,6-δινιτροβενζόλιο, (8) 2-χλωρο-4-νιτροανιλίνη, (9) μονοδωδεκυλαιθέρας αιθυλενογλυκόλης, (10) 2,6-διχλωρο-4-νιτροανιλίνη, (11) βενζοϊκός βενζυλεστέρας, (12) 2-χλωρο-4,6-δινιτροανιλίνη, (13) = 2,6-διβρωμο-4-νιτροανιλίνη, (14) φθαλικός διβουτυλεστέρας, (15) n-δεκαεξανικό οξύ, (16) μονοδωδεκυλαιθέρας διαιθυλενογλυκόλης, (17) 2-βρωμο-4,6-δινιτρο-ανιλίνη, (18) N-βενζυλο-1-φαινυλαιθαναμίνη, (19) δεκαοκτανικό οξύ, (20) μονοδωδεκυλαιθέρας τριαιθυλενογλυκόλης, (21) τριβενζυλαμίνη, (22) δεκαεξανάλη, (23) μονοδωδεκυλαιθέρας τετρααιθυλενογλυκόλης, (24) εξααιθυλενογλυκόλη, (25) μονοδωδεκυλαιθέρας πενταααιθυλενογλυκόλης, (26) μονοδωδεκυλαιθέρας εξααιθυλενογλυκόλης, (27) μονοδωδεκυλαιθέρας επτααιθυλενογλυκόλης

Ενδεικτικά, δίνεται η εικόνα που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1 και παρουσιάζει το

χρωματογράφημα ενός πολυεστερικού υφάσματος από αθλητικό μπουφάν. Στο χρωματογράφημα αυτό παρουσιάζονται οι κορυφές 27 διαφορετικών ενώσεων.[117] Σημειώνεται πως στο σχετικό διαβιβαστικό έγγραφο του ΓΧΚ (ΕΜΠ 42/13-10-2023), έχει γίνει μια εκτενής αναφορά στις ενώσεις που ανιχνεύθηκαν, στην ταξινόμησή τους, καθώς και στους πιθανούς τρόπους προέλευσης των αντίστοιχων ενώσεων. Όπως έχει αναφερθεί στο έγγραφο του ΓΧΚ πολλές από τις ενώσεις που ανιχνεύθηκαν χρησιμοποιούνται σε είδη προσωπικής περιποίησης, απορρυπαντικά, χρωστικές, κάτι που συμβαδίζει με το είδος των αντικειμένων που αναλύθηκαν (προσωπικά είδη επιβατών).

5.3.3. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 51

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 25-10-2023. Αφορά 14 δείγματα (χώμα και αντικείμενα από το χώρο του συμβάντος και το φυλασσόμενο χώρο του ΟΣΕ στο Κουλούρι Λάρισας). Ο αναλύσεις τους υπεβλήθησαν από το ΓΧΚ με το έγγραφο με ΑΠ ΕΜΠ 51/22-11-2023 στις 16-01-2024. Ανιχνεύθηκαν έλαια σιλικόνης και γραμμικά και κυκλικά πολυδιμεθυλοσιλοξάνια σε 10 δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, γραμμικά διεμεθυλοσιλοξάνια σε 10 (51-5, 51-6, 51,7, 51-8, 51-9, 51-10, 51-11, 51-12, 51-13, 51-14), κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 5 δείγματα (51-5, 51-6, 51-12, 51-13, 51-14) και κοινή παρουσία γραμμικων και κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων σε 5 δείγματα (51-5, 51-6, 51-12, 51-13, 51-14). Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε 1 δείγμα (51-7: ξυλόλιο), και διαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 1 δείγμα (51-10). Σε αυτή τη δειγματοληψία είναι η πρώτη φορά που εμφανίζεται δείγμα να περιέχει πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, (51-9: πυρένιο, φλουορανθένιο). Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) αποτελούν αντικείμενο έρευνας λόγω της τοξικότητάς τους και εντοπίζονται πολύ συχνά στα κατάλοιπα πυρκαγιών. το θέμα των PAH έχει αναφερθεί στις παραγράφους 4.1.3 και 4.1.4.

5.3.4. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 12

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 05-04-2024 και αφορούσε 45 δείγματα χώματος (το ένα χόρτα) από το χώρο του συμβάντος. Είναι η τέταρτη κατά δειγματοληψία μετά το τραγικό δυστύχημα. Ο αναλύσεις τους υπεβλήθησαν από το ΓΧΚ με το έγγραφο με ΑΠ ΕΜΠ 12/09-04-2024 στις 31-05-2024. Ανιχνεύθηκαν γραμμικά διμεθυλοσιλοξάνια σε ένα δείγμα (12-13), κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 5 δείγματα (12-1, 12-3, 12-13, 12-21, 12-25). Κοινλη παρουσία γραμμικών και κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων υπήρξε σε 1 δείγμα (12-13). Δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα κάποιος μονοαρωματικός, διαρωματικός ή πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας. Σε 1 δείγμα (12-37) ανιχνεύθηκαν υδρογονάνθρακες που αντιστοιχούν σε ορυκτέλαιο. Το δείγμα είχε ληφθεί από χώρο δίπλα σε χρησιμοποιημένο φίλτρο λαδιού, κάτι που εξηγεί το εύρημα της ανάλυσης. Σε 1 δείγμα (12-43) που ήταν δείγμα χόρτων ανιχνεύθηκε μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων, οι περισσότερες εκ των οποίων δεν αποτελούν ενώσεις για τις οποίες δεν υπάρχει βιβλιογραφία που να τις σχετίζει με προϊόντα καύσης.

5.3.5. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 13

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 18-04-2024 και περιλάμβανε 52 δείγματα, κυρίως χώμα καθώς και καμένα κλαδιά, υφάσματα και διάφορα αντικείμενα, και είναι η πέμπτη κατά σειρά δειγματοληψία μετά το τραγικό δυστύχημα. Ελήφθησαν 34 δείγματα χώματος από 17 διαφορετικά σημεία (1-17) σε 2 διαφορετικά βάθη για κάθε σημείο (περίπου 40 cm και περίπου 1,5 m), 5 δείγματα σχετιζόμενα με ευρεθείσα παλέτα και συγκεκριμένα, 3 δείγματα χώματος από σημεία στην επιφάνεια, στο μέσο και στο κάτω μέρος παλέτας, 1 δείγμα πλαστικού αντικειμένου κάτω από την παλέτα και 1 δείγμα ξύλου πάνω από την παλέτα, 4

---

[117] Josefine Carlsson, Tim Åström, Conny Östman, Ulrika Nilsson: "Solvent-free automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry for direct screening of hazardous compounds in consumer textiles", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415, (2023), pp. 4675-4687, doi:10.1007/s00216-023-04780-x

δείγματα χώματος σχετιζόμενα με μεταλλικά αντικείμενα, 2 δείγματα καμένα κλαδιά, 2 δείγματα υφασμάτων, και 5 δείγματα αντικειμένων.

Ο αναλύσεις τους υπεβλήθησαν από το ΓΧΚ με το έγγραφο με ΑΠ ΕΜΠ 13/23-04-2024 στις 09-01-2025. Βρέθηκαν δείγματα με μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες (κυρίως δείγματα ρητινών), και δύο δείγματα με πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ανιχνεύθηκαν έλαια σιλικόνης σε 7 δείγματα (13-15, 13-35, 13-38, 13-42, 13-46, 13-47, 13-48), κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 8 δείγματα (13-13, 13-15, 13-35, 13-36, 13-38, 13-46, 13-47, 13-49). Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 3 δείγματα και 13 υποδείγματα (13-18: 1-μεθυλο-3-(1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, 13-48: ξυλόλιο (2,8 mg/kg και 2,9 mg/kg), στυρένιο (ίχνη), 13-49: βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο, στυρένιο, 13-52: στυρένιο), διαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 4 δείγματα (13-11, 13-48, 13-49, 13-52) και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 2 δείγματα. (13-16: πυρένιο, 13-48: ακεναφθένιο, 2 μεθυλο ναφθαλένιο).

Σε 2 δείγματα (13-48 και 13-49) που περιείχαν διαφορετικά υποδείγματα, πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός ξυλολίου.

- ΕΜΠ 13-48. Περιείχε 3 δείγματα υφάσματος που αναλύονται στον ακόλουθο πίνακα:

Δείγμα	Περιγραφή	Είδος	Μονοαρωματικά
Δ1	Ύφασμα με μαύρο χρώμα - τούλι	Πολυσετέρας	Στυρένιο, ξυλόλιο
Δ2	Ύφασμα με μαύρο χρώμα - τσόχα	Πολυπροπυλένιο	
Δ3	Ύφασμα ανοικτόχρωμο λαδί λεπτό	Πολυεστέρας	

Η ποσοτικοποίηση έδειξε περιεκτικότητα σε ξυλόλιο 2,8 mg/kg στο Δ1 και 2,9 mg/kg στο Δ3. Οι πολυστέρες ενδέχεται να περιέχουν ξυλόλιο που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού στη φάση του πολυμερισμού. Το στυρένιο είναι ένα συστατικό που υπάρχει σε διάφορες κατηγορίες πολυεστέρων.

- ΕΜΠ 13-49. Σύμφωνα με την αναφορά του ΓΧΚ, το δείγμα αποτελείτο από κομμάτια διαφορετικών υλικών πάχους μερικών χιλιοστών. Από αυτά, ορισμένα αποτελούνταν από ξύλο (με ή χωρίς πλαστική επικάλυψη), άλλα από πλαστική ρητίνη ενισχυμένη με ίνες γυαλιού (fiber reinforced plastic, FRP) με επικάλυψη από στρώμα σκληρού πλαστικού, ενώ υπήρχε κι ένα δείγμα από συνθετικό υλικό χωρίς ίνες με πλαστική επικάλυψη. Στα δείγματα αυτά πέραν της ανάλυσης προσδιορισμού διαφόρων ενώσεων, πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός ξυλολίου. Τα δείγματα, οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύθηκαν που μετρήθηκαν φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Δείγμα	Περιγραφή	Επικάλυψη	Μονοαρωματικά
Δ1	Ξύλο με επένδυση πλαστικού φύλλου	Συμπολυμερές μελαμίνης φορμαλδεΰδης	Στυρένιο
Δ2	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, βενζόλιο
Δ3	FRP πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, ξυλόλιο, βενζόλιο, μεθυλο αιθυλο βενζόλιο), προπυλο βενζόλιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, μεθυλο προπυλο βενζόλιο
Δ4	FRP με πλαστική επικάλυψη με μαύρο ελαστικό υλικό εσωτερικά	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, ξυλόλιο, βενζόλιο, αιθυλο βενζόλιο
Δ5	FRP με πλαστική επικάλυψη	Εποξειδική ρητίνη	Στυρένιο, ξυλόλιο, τολουόλιο, αιθυλο βενζόλιο, τριμεθυλο βενζόλιο
Δ6	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Αιθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο, 1- μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, προπυλο βενζόλιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο

Δείγμα	Περιγραφή	Επικάλυψη	Μονοαρωματικά
Δ7	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, ξυλόλιο, βενζόλιο, αιθυλο βενζόλιο, 1- μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, προπυλο βενζόλιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, μέθυλο προπυλο βενζόλιο, αιθυλο διμεθυλο βενζόλιο
Δ8	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	
Δ9	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	
Δ10	Τμήμα πλάκας από μαύρο σκληρό υλικό, που φέρει κατά τόπους στις δύο όψεις της, πλαστική επικάλυψη. Επίσης, η πλάκα σε τμήμα της μίας όψης της, καλύπτεται από αυτοκόλλητο φιλμ PVC για την προστασία της πλαστικής επικάλυψης	Συμπολυμερές μελαμίνης φορμαλδεΰδης	Στυρένιο
Δ11	Τρία τεμάχια ξύλου εκ των οποίων ένα φέρει υπολείμματα πράσινης βαφής, ένα άλλο φέρει μεταλλική ετικέτα με την επιγραφή "FUSE CUTOUT" και το τρίτο αποτελείται από πολλά στρώματα (κόντρα πλακέ).		Στυρένιο

Ποσοτικοποίηση έγινε μόνο για το ξυλόλιο (περιλαμβάνει o-, m-, p- ισομερή καθώς και αιθυλοβενζόλιο) και τα αποτελέσματα ήταν τα εξής:

Δ1: <LOQ (7,7 mg/kg)
Δ2: 39,5 mg/kg
Δ3: 91,6 mg/kg
Δ4: 465,3 mg/Kg
Δ5: 1.116 mg/kg
Δ6: 249,5 mg/kg
Δ7: 353,8 mg/kg
Δ8: 43,7 mg/kg
Δ9: 72,7 mg/kg
Δ10: <LOQ (7,7 mg/kg)
Δ11: <LOQ (7,7 mg/kg)

LOQ = εκτιμώμενο όριο ποσοτικού προσδιορισμού μεθόδου
Πιο αναλυτική αναφορά σχετικά με την περιεκτικότητα μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε πολυμερή δίνεται στην παράγραφο 5.3.10 που ακολουθεί.

5.3.6. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 17

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 31-05-2024 και αφορούσε 25 δείγματα από ξύλα και επιχρίσματα από μεταλλικές επιφάνειες φορτάμαξας. Ελήφθησαν 16 δείγματα ξύλου από 4 φορτάμαξες και 9 δείγματα επιχρισμάτων από 4 φορτάμαξες και από μεταλλικές επιφάνειες. Οι αναλύσεις υποβλήθηκαν από το ΓΧΚ με το έγγραφο με ΑΠ ΕΜΠ 17/25-06-2024 στις 03-02-2025. Ένα μεγάλο μέρος των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε αυτά τα δείγματα είναι φυσικά προϊόντα που βρίσκονται στα φυτά. Ανιχνεύθηκαν γραμμικά διμεθυοσιλοξάνια σε 12 δείγματα (17-1, 17-4, 17-5, 17-7, 17-8, 17-13, 17-14, 17-17, 17-18, 17-20, 17-24, 17-25) και κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 8 δείγματα (17-1, 17-3, 17-8, 17-9, 17-13, 17-16, 17-17, 17-24). Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε 10 δείγματα

(17-3, 17-4, 17-5, 17-6, 17-7, 17-8, 17-14, 17-15, 17-24, 17-25), διαρωματικοί υδρογονάνθρακες (17-14, 17-24, 17-25 και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ανθρακένιο, πυρένιο) δείγματα (17-4, 17-5, 17-6, 17-14).

Το είδος των δειγμάτων και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύθηκαν φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Δείγμα	Περιγραφή	Μονοαρωματικά	Πολυαρωματικά
17-1	Επίχρισμα περιμετρικά της μεταλλικής επιφάνειας στη φορτάμαξα No. 1 (1Ε)		
17-2	Δείγμα από ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 1 (1Ξ1)		
17-3	Δείγμα από ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 1 (1Ξ2)	Τολουόλιο, ξυλόλιο	
17-4	Επίχρισμα και λάδι στο εμπρόσθιο τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας στη φορτάμαξα No. 2 (2ΕΛ)	1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, 1,2-διαιθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο	Ανθρακένιο, πυρένιο
17-5	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 2 (2Ξ1)	2-αιθυλο-1-προπενυλο βενζόλιο, 1-μεθυλο-3-(1-μεθυλ αιθυλο) βενζόλιο	Πυρένιο
17-6	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 2 (2Ξ2)	Ξυλόλιο, 2-αιθυλο-1-προπενυλο βενζόλιο	Ανθρακένιο
17-7	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 2 (2Ξ3)	1-μεθυλο-4-(1-μεθυλο αιθενυλο) βενζόλιο, 1-μεθυλο-4-(1-μεθυλο αιθυλο) βενζόλιο, 1-μεθυλο-3-(1-μεθυλο αιθυλο) βενζόλιο	
17-8	Επίχρισμα και λάδι στο εμπρόσθιο τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας στη φορτάμαξα No. 3 (3ΕΛ)	Ξυλόλιο	
17-9	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 3 (3Ξ1)		
17-10	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 3 (3Ξ2)		
17-11	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 3 (3Ξ3)		
17-12	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 3 (3Ξ4)		
17-13	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 3 (3Ξ5)		
17-14	Επίχρισμα και λάδι στο εμπρόσθιο άνω τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας στη φορτάμαξα No. 4 (4ΕΛ1)	1-αιθυλο-3-μεθυλο βενζόλιο, 1,2,3-τριμεθυλο βενζόλιο, 1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, 1,2,4-τριμεθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο	Ανθρακένιο
17-15	Επίχρισμα και λάδι στο εμπρόσθιο άνω τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας στη φορτάμαξα No. 4 (4ΕΛ2)	Ξυλόλιο	
17-16	Πλαστικό υλικό κολλημένο στη μεταλλική βάση στη φορτάμαξα No. 4 (4ΠΛ)		
17-17	Υαλοβάμβακας στην πλατφόρμα στη φορτάμαξα No. 4 (4Υ)		
17-18	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 4 (4Ξ1)		
17-19	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα No. 4 (4Ξ2)		

Δείγμα	Περιγραφή	Μονοαρωματικά	Πολυαρωματικά
17-20	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα Νο. 4 (4Ξ3)		
17-21	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα Νο. 4 (4Ξ4)		
17-22	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα Νο. 4 (4Ξ5)		
17-23	Ξύλο επιφάνειας πλατφόρμας στη φορτάμαξα Νο. 4 (4Ξ6)		
17-24	Υλικό επί της κυρτωμένης λαμαρίνας στη μεσαία στίβα (Λ1)	Ξυλόλιο, στυρένιο, αιθυλο βενζόλιο, 1,2,4-τριμέθυλο βενζόλιο	
17-25	Υλικό επί της άνω λαμαρίνας στην ανατολική στίβα (Λ2)	Ξυλόλιο, 1,2,3-τριμεθυλο βενζόλιο, 1,2,4-τριμεθυλο βενζόλιο, 1-αιθυλο-3-μεθυλο βενζόλιο	

Τα ποσοτικά αποτελέσματα για τη μέτρηση ξυλολίου ήταν τα ακόλουθα:

- Δείγματα ξύλου: 17-3 και 17-6. Και στις δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση ξυλολίου ήταν μικρότερη των 3 mg/kg. Από βιβλιογραφική έρευνα, δε βρέθηκαν δημοσιεύσεις που να αναφέρονται σε μέτρηση ξυλολίου σε ξύλο. Οι μόνες κάπως σχετικές αφορούν τη χρήση ξυλοκάρβουνου (wood charcoal) ως προσροφητικού για τη δέσμευση ξυλολίου και άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων.[118,119]
- Δείγματα από μεταλλικές επιφάνειες:
  17-4: αναφέρεται στο δελτίο ανάλυσης του ΓΧΚ ως φλοίδες από βαφή σκούρου καφέ χρώματος, με μέτρηση ξυλολίου 2,5 mg/kg.
  17-8: αναφέρεται στο δελτίο ανάλυσης του ΓΧΚ ως φλούδες σκουριασμένου μετάλλου με γκρι επίχρισμα και σκόνη σκουριάς, με μέτρηση ξυλολίου <1 mg/kg.
  17-14: αναφέρεται στο δελτίο ανάλυσης του ΓΧΚ ως επίχρισμα και λάδι σε μεταλλική επιφάνεια που περιέχει χώμα με χρώμα σκούρο καφέ, με μέτρηση ξυλολίου 2,2 mg/kg.
  17-15: αναφέρεται στο δελτίο ανάλυσης του ΓΧΚ ως επίχρισμα και λάδι σε μεταλλική επιφάνεια που περιέχει χώμα με χρώμα σκούρο καφέ, με μέτρηση ξυλολίου 2,6 mg/kg.
  17-24: αναφέρεται στο δελτίο ανάλυσης του ΓΧΚ ως υλικό επί της κυρτωμένης λαμαρίνας στη μεσαία στίβα. Χαρακτηρίστηκε ως κοκκώδες υλικό εμποτισμένο με έλαιο σιλικόνης. Μετά την απομάκρυνση του ελαίου σιλικόνης, με έκπλυση με διαλύτη αναφέρθηκαν θραύσματα πέτρας, θραύσματα γυαλιού, κομμάτια πλαστικού, ίνες, ρινίσματα μετάλλου, επιχρισμένα τεμάχια μετάλλου, καφέ σκόνη. Η μέτρηση ξυλολίου έδειξε 2,7 mg/kg.
  17-25: αναφέρεται στο δελτίο ανάλυσης του ΓΧΚ ως υλικό επί της κυρτωμένης λαμαρίνας στην ανατολική στίβα. Χαρακτηρίστηκε ως χώμα σκούρου καφέ χρώματος. Η μέτρηση ξυλολίου έδειξε 1,8 mg/kg.

Η σχετική έρευνα στη βιβλιογραφία για ύπαρξη ξυλολίου σε μεταλλικές επιφάνειες δεν έδωσε καμία σχετική εργασία. Σε κάποια δείγματα αναφέρεται επίχρισμα και χρώμα, που θα μπορούσαν να σχετιστούν με ξυλόλιο (διαλύτης χρωμάτων).

---

118 S. Singh, S.S. Sombhatla, B.N. Rai, R.S. Singh: "Removal of MEK, Toluene and Xylene (MTX) from Air Using Modified Wood Charcoal Beads as Biofilter Media", *World Journal of Environmental Biosciences*, **2**, 1, (2013), pp. 21-30, eISSN 2277- 8047, www.environmentaljournals.org

119 Kiran Singh, B.S. Giri, Amrita Sahi, S.R. Geed, M.K. Kureel, Sanjay Singh, S.K. Dubey, B.N. Rai, Surendra Kumar, S.N. Upadhyay, R.S. Singh: "Biofiltration of xylene using wood charcoal as the biofilter media under transient and high loading conditions", *Bioresource Technology*, **242**, (2017), pp. 351-358, doi:10.1016/j.biortech.2017.02.085

5.3.7. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 23

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 25-07-2024 και αφορούσε 2 δείγματα μεταλλικών πλακών που αποκόπηκαν εμπορευματοκιβώτιο (container) της εμπορικής αμαξοστοιχίας 63503. 7η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 23/29-07-2024. Αφορά 2 δείγματα μεταλλικών τμημάτων από εμπορευματοκιβώτιο (container) της εμπορικής αμαξοστοιχίας. Τα αποτελέσματα υποβλήθηκαν με το με ΑΠ ΕΜΠ 23/29-07-2024 έγγραφο του ΓΧΚ στις 08-01-2025. Στα δείγματα ανιχνεύθηκαν μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες και στα 2 δείγματα (23-1, 23-2) και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 1 δείγμα (23-1). Οι μονορωματικοί υδρογονάνθρακες περιλάμβαναν ξυλόλιο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (0,2 $\mu g/cm^2$ και 0,1 $\mu g/cm^2$ αντίστοιχα) και υποκατεστημένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες $C_8 - C_{10}$. Πρόκειται πιθανότατα για τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα χρώματα και ίχνη τους παγιδεύονται μετά τη σκλήρυνση της ρητίνης.[120]

5.3.8. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 25

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 30-08-2024 και αφορούσε τη λήψη 3 δειγμάτων από τμήματα της εσωτερικής επένδυσης βαγονιών της επιβατικής αμαξοστοιχίας. Τα αποτελέσματα υποβλήθησαν με το με ΑΠ ΕΜΠ 25/30-08-2024 στις 13-01-2025. Δεν ανιχνεύθηκαν διμεθυλοσιλοξάνια σε κανένα από τα 3 δείγματα. Ανιχνεύθηκαν μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες και στα 3 δείγματα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ναφθαλένιο και στα 3 δείγματα). Τα αποτελέσματα είδους δείγματος και μονοαρωματικών υδρογονανθράκων φαίνονται στον επόμενο πίνακα:

Δείγμα	Περιγραφή	Επικάλυψη	Μονοαρωματικά
25-1	Επίπεδη πλάκα FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, προπυλο βενζόλιο, 1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, αιθυλο διμεθυλο βενζόλιο, μεθυλο προπυλο βενζόλιο, τετραμεθυλο βενζόλιο, αίθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο
25-2	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, προπυλο βενζόλιο, 1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, αιθυλο διμεθυλο βενζόλιο, μεθυλο προπυλο βενζόλιο, τετραμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο
25-3	FRP πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, πρόπυλο βενζόλιο, 1 μεθυλο αιθυλο βενζόλιο

Οι μετρήσεις ξυλολίου ήταν: 25-1: 54,1 mg/kg, 25-2: 49,6 mg/kg, 25-3: 35,2 mg/kg.
Στην παράγραφο 5.3.10 δίνεται μια συνοπτική αναφορά για την περιεκτικότητα μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε δείγματα ρητινών.

5.3.9. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 33

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 30-09-2024 και αφορούσε 4 δείγματα ελαίων σιλικόνης από το εσωτερικό των μετασχηματιστών των ηλεκτραμαξών. Τα αποτελέσματα απεστάλησαν με το με ΑΠ ΕΜΠ 44/12-07-2024 στις 20-12-2024. Τα αποτελέσματα έδειξαν

---

120 Richard H. McKee, Rosalie Tibaldi, Moyinoluwa D. Adenuga, Juan-Carlos Carrillo, Alison Margary: " Assessment of the potential human health risks from exposure to complex substances in accordance with REACH requirements. "White spirit" as a case study", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **92**, (2018), pp. 439-457, doi:10.1016/j.yrtph.2017.10.015

5.3.7. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 23

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 25-07-2024 και αφορούσε 2 δείγματα μεταλλικών πλακών που αποκόπηκαν εμπορευματοκιβώτιο (container) της εμπορικής αμαξοστοιχίας 63503. 7η Δειγματοληψία: ΕΜΠ 23/29-07-2024. Αφορά 2 δείγματα μεταλλικών τμημάτων από εμπορευματοκιβώτιο (container) της εμπορικής αμαξοστοιχίας. Τα αποτελέσματα υποβλήθηκαν με το με ΑΠ ΕΜΠ 23/29-07-2024 έγγραφο του ΓΧΚ στις 08-01-2025. Στα δείγματα ανιχνεύθηκαν μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες και στα 2 δείγματα (23-1, 23-2) και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε 1 δείγμα (23-1). Οι μονορωματικοί υδρογονάνθρακες περιλάμβαναν ξυλόλιο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (0,2 μg/cm^2 και 0,1 μg/cm^2 αντίστοιχα) και υποκατεστημένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες C_8 – C_{10}. Πρόκειται πιθανότατα για τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα χρώματα και ίχνη τους παγιδεύονται μετά τη σκλήρυνση της ρητίνης.[120]

5.3.8. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 25

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 30-08-2024 και αφορούσε τη λήψη 3 δειγμάτων από τμήματα της εσωτερικής επένδυσης βαγονιών της επιβατικής αμαξοστοιχίας. Τα αποτελέσματα υποβλήθησαν με το με ΑΠ ΕΜΠ 25/30-08-2024 στις 13-01-2025. Δεν ανιχνεύθηκαν διμεθυλοσιλοξάνια σε κανένα από τα 3 δείγματα. Ανιχνεύθηκαν μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες και στα 3 δείγματα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ναφθαλένιο και στα 3 δείγματα). Τα αποτελέσματα είδους δείγματος και μονοαρωματικών υδρογονανθράκων φαίνονται στον επόμενο πίνακα:

Δείγμα	Περιγραφή	Επικάλυψη	Μονοαρωματικά
25-1	Επίπεδη πλάκα FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, προπυλο βενζόλιο, 1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, αιθυλο διμεθυλο βενζόλιο, μεθυλο προπυλο βενζόλιο, τετραμεθυλο βενζόλιο, αίθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο
25-2	FRP με πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	Στυρένιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, προπυλο βενζόλιο, 1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο, αιθυλο διμεθυλο βενζόλιο, μεθυλο προπυλο βενζόλιο, τετραμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο
25-3	FRP πλαστική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη	βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο βενζόλιο, ξυλόλιο, τριμεθυλο βενζόλιο, αιθυλο μεθυλο βενζόλιο, πρόπυλο βενζόλιο, 1 μεθυλο αιθυλο βενζόλιο

Οι μετρήσεις ξυλολίου ήταν: 25-1: 54,1 mg/kg, 25-2: 49,6 mg/kg, 25-3: 35,2 mg/kg.
Στην παράγραφο 5.3.10 δίνεται μια συνοπτική αναφορά για την περιεκτικότητα μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε δείγματα ρητινών.

5.3.9. Δείγματα Σειράς ΕΜΠ 33

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 30-09-2024 και αφορούσε 4 δείγματα ελαίων σιλικόνης από το εσωτερικό των μετασχηματιστών των ηλεκτραμαξών. Τα αποτελέσματα απεστάλησαν με το με ΑΠ ΕΜΠ 44/12-07-2024 στις 20-12-2024. Τα αποτελέσματα έδειξαν

---

[120] Richard H. McKee, Rosalie Tibaldi, Moyinoluwa D. Adenuga, Juan-Carlos Carrillo, Alison Margary: " Assessment of the potential human health risks from exposure to complex substances in accordance with REACH requirements. "White spirit" as a case study", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **92**, (2018), pp. 439-457, doi:10.1016/j.yrtph.2017.10.015

χαμηλές συγκεντρώσεις κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων στα δείγματα, και στο ένα δείγμα που υπήρχε σε επαρκή ποσότητα υψηλή τιμή σημείου ανάφλεξης. Σημειώνεται ότι αυτές οι μετρήσεις είναι οι μόνες που ζητήθηκαν από το συντάκτη της αναφοράς.

5.3.10. Μονοαρωματικοί Υδρογονάνθρακες στα Δείγματα Πολυμερών

Σε δείγματα της Σειράς 17 και της Σειράς 25, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις ξυλολίου υψηλότερες σε σχέση με άλλα δείγματα, αλλά πάντα σε συγκεντρώσεις της τάξης των mg/kg (ppm). Οι αναλύσεις του ΓΧΚ για τα στερεά δείγματα είναι φυσιολογικές, όσον αφορά τη σύσταση των τεμαχίων που μελετήθηκαν. Τα αντικείμενα από τα οποία προήλθαν κατασκευάζονται συνήθως από ακόρεστο πολυεστέρα, ενισχυμένο με ινόμορφα υλικά, όπως ίνες και υφάσματα γυαλιού, άνθρακα, αραμιδικών ινών κλπ. Οι πολυεστέρες χαρακτηρίζονται ως πολυμερή υψηλών εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων λόγω της παρουσίας του μονομερούς διασύνδεσης εντός της ρητίνης. Αυτό το μονομερές διασύνδεσης έχει διπλό ρόλο στη διαδικασία πολυμερισμού: λειτουργεί ως διαλύτης, μειώνοντας το ιξώδες της βασικής ρητίνης, ενώ παράλληλα συμμετέχει ενεργά στη διαδικασία σκλήρυνσης.[121] Επιφανειακά, φέρουν ένα λεπτό πολυεστερικό στρώμα (gel coat) για αισθητικές ιδιότητες, χρώμα κλπ. Σε ειδικές περιπτώσεις που είναι επιθυμητός ο περιορισμός απορρόφησης υγρασίας, επιφανειακή σκληρότητα κλπ. χρησιμοποιείται εποξειδική ρητίνη ως επίστρωμα.

Η ανίχνευση ξυλολίου στις μικρές αναλογίες της τάξεως των mg/kg που εντοπίσθηκαν στα δείγματα, οφείλονται πιθανότατα στα κατάλοιπα των ιχνών αυτού του διαλύτη, τα οποία παραμένουν στην αλκυδική ρητίνη μετά τον πολυμερισμό. Πράγματι, κατά την αντίδραση πολυεστεροποίησης για την παραγωγή της ρητίνης προστίθεται ξυλόλιο στο σύστημα πολυμερισμού, ώστε να δημιουργήσει αζεότροπο μίγμα με το παραγόμενο νερό και να συναποστάξει με αυτό, επιταχύνοντας την πρόοδο και αυξάνοντας τον βαθμό του πολυμερισμού.[122]

Είναι ακόμη πιθανό, τα ανιχνευόμενα ίχνη αρωματικών υδρογονανθράκων να προέρχονται από την θερμική αποικοδόμηση αλυσίδων στυρενίου, το οποίο προστίθεται στα εμπορικά σκευάσματα του ακόρεστου πολυεστέρα σε αναλογίες περί το 35%. Επίσης, όπως αναφέρεται στη σχετική Έκθεση Εξέτασης Δείγματος του ΓΧΚ, το αποτέλεσμα ποσοτικού προσδιορισμού ξυλολίου περιλαμβάνει αθροιστικά τις ουσίες o-ξυλόλιο, m-ξυλολιο, p-ξυλολιο και αιθυλοβενζόλιο. Το αιθυλοβενζόλιο είναι η ένωση από την οποία παρασκευάζεται το στυρένιο μέσω διεργασίας καταλυτικής αφυδρογόνωσης.[123,124] Ένα μέρος του αιθυλο βενζολίου παραμένει στο στυρένιο, δε συμμετέχει στην αντίδραση πολυμερισμού, και μπορεί να παραμείνει σε ιχνοποσότητα (mg/kg) στο τελικό προϊόν.

Σε εργασία που ασχολήθηκε με τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ενώσεων από επικαλυμμένο θερμοπλαστικό πολυεστερικό ελαστομερές σε εσωτερικά μέρη αυτοκινήτων, πέραν των διαλυτών που σχετίζονται με την παραγωγή του πολυμερούς ((οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοβουτυλεστέρας, οξικός βουτυλεστέρας, 1-μεθοξυ-2-προπανυλο-οξικός και 2-βουτοξυαιθυλο-οξικός), κετόνες (ακετόνη, ισοβουτυλο-μεθυλο-κετόνη και 4-υδροξυ-4-μεθυλο-πενταν-2-όνη), αλκοόλες (αιθυλική αλκοόλη και ισοπροπυλική αλκοόλη) και ακεταλδεΰδη)), ανιχνεύθηκαν και αρωματικοί υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα: τολουόλιο, m- και o- ξυλόλιο και 1,2,3-τριμεθυλοβενζόλιο. Όπως αναφέρεται, λόγω της υψηλής ικανότητας απορρόφησης διαλυτών του καθαρού πολυεστέρα, όλες οι πτητικές ενώσεις που περιλαμβάνουν τα ακατέργαστα υλικά επίστρωσης μπορεί να παραμείνουν ως

---

[121] Selinay Gümüş, Kaan Aksoy, Ayşe Aytaç: "Synthesis of low-VOC unsaturated polyester coatings for electrical insulation", *e-Polymers*, **23**, (2023), 20230125; doi:10.1515/e-poly-2023-0125

[122] J.K. Fink: "Reactive Polymers Fundamentals and Applications, A Concise Guide to Industrial Polymers", William Andrews Publishing, New York, 2005, ISBN: 0-8155-1515-4

[123] Sami Matar, Lewis F. Hatch: "Chemistry of Petrochemical Processes", 2nd Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2000, ISBN: 978-0-080-50108-6

[124] Chang Samuel Hsu, Paul R. Robinson: "Petroleum Science and Technology", Springer Nature Switzerland AG, 2019, ISBN 978-3-030-16275-7

υπολείμματα και να συμπεριφέρονται ως πτητικές οργανικές ενώσεις.[125] Επίσης το ξυλόλιο είναι μία από τις πτητικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τον έλεγχο για εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από βιομηχανικές δραστηριότητες σχετιζόμενες με ενισχυμένες πολυεστερικές ρητίνες. Η κύρια πτητική ένωση που ανιχνεύθηκε ήταν το στυρένιο.[126,127] Γενικά, το ξυλόλιο είναι μία από τις ενώσεις που αναφέρονται σε μελέτη σχετική με τις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από τη βιομηχανία συνθετικών ρητινών στην Κίνα, κυρίως στους κλάδους των επικαλυπτικών ρητινών και των ρητινών φαινόλης – φορμαλδεΰδης.[128]

Όσον αφορά τις εποξειδικές ρητίνες, το ξυλόλιο βελτιώνει την ευκολία εφαρμογής τους εποξειδικής ρητίνης μειώνοντας το ιξώδες τους.[129] Αντίστοιχη διαδικασία αλλά με μεγαλύτερη ποσότητα ξυλολίου ως διαλύτη χρησιμοποιείται και στην περίπτωση των χρωμάτων εποξειδικής βάσης.[130]

5.4. Απαντήσεις στα Ερωτήματα

5.4.1. Ερώτημα 1: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από την ίδια τη σύσταση των υλικών των δειγμάτων που αναλύθηκαν;

Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 5.1, κατά τη διάρκεια διερεύνησης του τραγικού συμβάντος της 28-02-2023, πραγματοποιήθηκαν 9 σειρές δειγματοληψιών με επακόλουθες αναλύσεις των δειγμάτων από το ΓΧΚ. Ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων ήταν 183, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις τα δείγματα περιείχαν και υποδείγματα. Τα δείγματα που ελήφθησαν ήταν πολλών διαφορετικών ειδών, με διαφορετική κάθε φορά στόχευση. Επίσης, ο χρόνος που έγινε η κάθε δειγματοληψία ήταν διαφορετικός. Συνοπτικά, στις παραγράφους 5.3.1 – 5.3.10 έχει γίνει ένας συνοπτικός σχολιασμός των αποτελεσμάτων της κάθε σειράς δειγμάτων, δίνοντας έμφαση στα διμεθυλοσιλοξάνια και στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, επειδή τα διμεθυλοσιλοξάνια σχετίζονται με τα έλαια σιλικόνης που είναι το έλαιο ψύξης των μετασχηματιστών των ηλεκτραμαξών και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν συνήθη ευρήματα σε συνθήκες πυρκαγιάς. Επίσης, από τη βιβλιογραφική επισκόπηση που πραγματοποιήθηκε φάνηκε πως στο έδαφος μπορεί να υπάρξει ένας σημαντικός αριθμός οργανικών ενώσεων, κυρίως πτητικών οργανικών ενώσεων (ακόμη και αρωματικοί υδρογονάνθρακες) που σχετίζονται με τη βιολογική δραστηριότητα μικροοργανισμών που διαβιούν στο έδαφος (παράγραφος 4.3). Αυτές οι παρατηρήσεις υποδεικνύουν τη δυσκολία να υπάρξει μια σαφής απάντηση στο ερώτημα. Για παράδειγμα, τα διμεθυλοσιλοξάνια μπορούν εύκολα να συσχετιστούν με το έλαιο σιλικόνης που διέρρευσε στο έδαφος μετά τη ρήξη του περιβλήματος των μετασχηματιστών λόγω της πρόσκρουσης. Αυτό το εύρημα όμως, δε σχετίζεται με τη φυσιολογική σύσταση ενός δείγματος πάνω στο οποίο βρέθηκε έλαιο σιλικόνης, είτε αυτό είναι χώμα, είτε ξύλο, είτε

---

125 Hyo Jeong Kim, Chanul Jeong, Arom Oh, Yong-Soo Seo, Hotak Jeon, Youngho Eom: " Elevated volatile organic compound emissions from coated thermoplastic polyester elastomer in automotive interior parts: Importance of plastic swelling", *Journal of Hazardous Materials*, **461**, (2024), 132614, doi:10.1016/j.jhazmat.2023.132614

126 Jie Guo, Ying Jiang, Xiaofang Hu, Zhenming Xu: "Volatile Organic Compounds and Metal Leaching from Composite Products Made from Fiberglass-Resin Portion of Printed Circuit Board Waste", *Environmental Science & Technology*, **46**, (2012), pp. 1028-1034, doi:10.1021/es2029558

127 Run Hao, Song Xue, Hao Sun, Tao Yang, Hailin Wang: "Emission Characteristics and the Environmental Impact of VOCs from Typical FRP Manufacture Industry", *Atmosphere*, **13**, (2022), 1274. Doi:10.3390/atmos13081274

128 Yiran Ma, Shaqi Fu, Song Gao, Shuwei Zhang, Xiang Che, Qiaoming Wang, Zheng Jiao: "Update on volatile organic compound (VOC) source profiles and ozone formation potential in synthetic resins industry in China", *Environmental Pollution*, **291**, (2021), 118253, doi:10.1016/j.envpol.2021.118253

129 Frederick H. Walker, Michael Cook, Gamini Vedage, Rob Rasing: "Dimethyl secondary amine chain extenders: a conceptual approach to in situ generation of advanced epoxy resins for rapid cure, low VOC coatings", *Journal of Coating Technology and Research*, **6**, (2009), pp. 283–313, doi:10.1007/s11998-009-9178-0

130 U. Konwar, N. Karak, T. Jana: "Vegetable oil-based highly branched polyester modified epoxy based low VOC high solid industrial paint", *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, S2 (2012), E2–E9. doi:10.1002/app.35370

μέταλλο. Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες βρέθηκαν σε δείγματα εδάφους, και σε διάφορα αντικείμενα που αναλύθηκαν κατά τη διάρκεια της διερεύνησης. Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορεί να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια της καύσης και να βρεθούν στο έδαφος, αλλά μπορεί επίσης να προέρχονται και από βιολογική δραστηριότητα. Σε δείγματα ξύλου ανιχνεύθηκαν ενώσεις που αποτελούν φυσικά συστατικά του ξύλου, αλλά και ενώσεις που χαρακτηρίζονται ως ρυπαντές (π.χ. μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες σε κάποιες περιπτώσεις). Σε πολλές περιπτώσεις, η έρευνα στη διεθνή βιβλιογραφία δεν έδωσε κάποιο αποτέλεσμα καθώς δε βρέθηκαν εργασίες που θα μπορούσαν να συσχετιστούν με κάποια από τα ευρήματα των αναλύσεων του ΓΧΚ.

5.4.2. Ερώτημα 2: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τα φορολογικά και λοιπά στοιχεία-έγγραφα φόρτωσης της εμπορικής αμαξοστοιχίας;

Η απάντηση στο ερώτημα θα βασιστεί σε έγγραφα που έχουν υποβληθεί κατά τη διάρκεια της διερεύνησης και πιο συγκεκριμένα:

- Φορτωτικές της εμπορικής αμαξοστοιχίας (υποβλήθηκαν με το με ΑΠ 33052/23/Τ10/12-06-2023 έγγραφο της Hellenic Train.
- Έκθεση Αυτοψίας της Ελληνικής Αστυνομίας που συντάχθηκε στις 10-02-2023.

Σύμφωνα με τις φορτωτικές, τα εμπορεύματα που μετέφερε η εμπορική αμαξοστοιχία που ενεπλάκη στο συμβάν ήταν (η αναφορά γίνεται κατά σειρά όπως αναφέρονται στο έγγραφο της Hellenic Train):

Φορτωτική	Περιεχόμενο
31653914097-0	Παλέτες με χάλυβα θερμής έλασης (Hot rolled steel paletes)
31653924051-5	Παλέτες με χάλυβα θερμής έλασης (Hot rolled steel paletes)
31654540022-8	Παλέτες με χάλυβα θερμής έλασης (Hot rolled steel paletes)
31733622029-6	Κενό εμπορευματοκιβώτιο MNBU0656219
31733622170-8	Κενό εμπορευματοκιβώτιο SUDU6254697
31733622124-5	Εμπορευματοκιβώτιο TLLU6136460 με σύρματα από σίδηρο, ή από όχι σε κράμα χάλυβες
31733622056-9	Εμπορευματοκιβώτιο KKFU1817159 με σύρματα από σίδηρο, ή από όχι σε κράμα χάλυβες
31733622153-4	Εμπορευματοκιβώτιο TLLU8137315 με μπύρες
31733622098-1	Εμπορευματοκιβώτιο DRYU9632198 με μπύρες
31733622138-5	Εμπορευματοκιβώτιο ZMOU8830864 με παρασκευάσματα διατροφής ΜΕΚ
31733622247-4	Εμπορευματοκιβώτιο SEGU4298870 με παρασκευάσματα διατροφής ΜΕΚ
31733622175-7	Εμπορευματοκιβώτιο ZMOU8897301 με παρασκευάσματα διατροφής ΜΕΚ
31733622183-1	Εμπορευματοκιβώτιο OOLU6870319 με παρασκευάσματα διατροφής ΜΕΚ

Στην Έκθεση Αυτοψίας της Ελληνικής Αστυνομίας η υπ' αριθμόν 13 παρατήρηση, αφορά την εμπορική αμαξοστοιχία. Αναφέρεται ότι αποτελείτο από 2 ηλεκτροκίνητες μηχανές και 13 βαγόνια, εκ των οποίων τα τρία 3 πρώτα με φύλλα λαμαρίνας και τα επόμενα 10 με εμπορευματοκιβώτια. Μετά τη σύγκρουση οι 2 μηχανές και τα 3 πρώτα βαγόνια με τις λαμαρίνες εκτροχιάστηκαν ανατολικά των γραμμών, προς την παλιά εθνική οδό. Οι 2 μηχανές της εμπορικής αμαξοστοιχίας είχαν εκτροχιαστεί προς την πλευρά της Π.Ε.Ο., με την πρώτη. εξ αυτών να έχει προσκρούσει στο τσιμεντένιο τοιχίο υποστύλωσης της οδού. Τα 3 επόμενα βαγόνια – πλατφόρμες που έπονταν των μηχανών είχαν εκτροχιαστεί και το φορτίο τους, αποτελούμενο από φύλλα λαμαρινών, είχαν πέσει από αυτές καλύπτοντας την σιδηροδρομική γραμμή ανόδου και μερικά εξ αυτών χτύπησαν στο τσιμεντένιο τοιχίο του τούνελ. Αυτά τα 3 βαγόνια με τις λαμαρίνες βρέθηκαν μπροστά από τις δύο εκτροχιασμένες μηχανές της εμπορικής αμαξοστοιχίας, κατά τη φορά κίνησης. Το αμέσως επόμενο βαγόνι με εμπορευματοκιβώτιο το οποίο περιείχε ζωοτροφές εκτροχιάστηκε, ενώ το

εμπορευματοκιβώτιο) υπέστη υλικές ζημίες και μικρή διάτρηση στην πόρτα του, χωρίς ίχνη φωτιάς. Τα επόμενα 9 βαγόνια της εμπορικής αμαξοστοιχίας, φορτωμένα με εμπορευματοκιβώτια, βρέθηκαν τροχιοδρομημένα στις ράγες. Οι θύρες των εμπορευματοκιβωτίων βρέθηκαν σφραγισμένες, ενώ δεν υπήρχαν ίχνη φωτιάς. Τα εμπορευματοκιβώτια αποσφραγίστηκαν παρουσία των Αξιωματικών της Ελληνικής Αστυνομίας που συνέταξαν την Έκθεση Αυτοψίας και παρουσία αρμοδίων υπαλλήλων Τελωνείου, πραγματοποιήθηκε μακροσκοπικός έλεγχος και φωτογράφηση του περιεχομένου τους. Όπως αναφέρεται στην Έκθεση Αυτοψίας περιείχαν ζωοτροφές, αντιβιοτικό ζωοτροφών, φρούτα, μπύρες, ηλεκτρολογικό υλικό, ενώ τα δύο τελευταία ήταν κενά.
Από την Έκθεση Αυτοψίας και τις σχετικές φωτογραφίες που τη συνοδεύουν, φαίνεται ότι το εμπορευματοκιβώτιο που υπέστη υλικές ζημιές ήταν το OOLU6870319, η φορτωτική του οποίου αναφέρει ως περιεχόμενο παρασκευάσματα διατροφής, κάτι σε αντιστοιχία με την Έκθεση Αυτοψίας που αναφέρει ως περιεχόμενο ζωοτροφές.
Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω και κυρίως το γεγονός ότι πλην ενός όλα τα εμπορευματοκιβώτια βρέθηκαν σφραγισμένα και επίσης κανένα από τα εμπορευματοκιβώτια δεν έχει ίχνη φωτιάς, τα αποτελέσματα των αναλύσεων του ΓΧΚ δεν μπορούν να συσχετιστούν με το περιεχόμενο της εμπορικής αμαξοστοιχίας.

5.4.3. Ερώτημα 3: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τα υλικά κατασκευής των συγκρουσθεισών επιβαταμαξών, φορταμαξών και ηλεκτραμαξών;

Πριν δοθεί απάντηση, θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι δεν υπάρχει καταγραφή των υλικών κατασκευής των ηλεκτραμαξών, των επιβαταμαξών και των φορταμαξών των συρμών, επομένως θα γίνει μια κατ' εκτίμηση απάντηση με βάση τα βασικά υλικά που λογικά υπάρχουν σε τέτοιου είδους κατασκευές.
Το κύριο υλικό κατασκευής όλων των ανωτέρω λογικά είναι χάλυβας ο οποίος φέρει εξωτερική επίστρωση με χρώμα. Τα χρώματα αποτελούνται από ρητίνες (ως συνδετικό υλικό), πιγμέντα (χρωστικές), διαλύτες (ως φορέα για τη χρωστική και τη ρητίνη) και πρόσθετα. Κατά την εφαρμογή του χρώματος ο διαλύτης εξατμίζεται και απομακρύνεται σχεδόν στο σύνολό του, πέραν κάποιων μικροποσοτήτων που εγκλωβίζονται στη ρητίνη. Στο χώρο της ηλεκτράμαξας υπάρχουν καλωδιώσεις, διακόπτες, πλακέτες και άλλος ηλεκτρολογικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που περιέχει πολυμερή υλικά. Οι επιβατάμαξες διαθέτουν καθίσματα, παράθυρα, επιστρώσεις, διακόπτες, που επίσης είναι κατασκευασμένα από πολυμερή υλικά. Επίσης υπάρχουν υφάσματα (κουρτίνες, καλύμματα καθισμάτων) καθώς και ξύλινες επενδύσεις. Το βαγόνι κυλικείο περιείχε αντίστοιχα αντικείμενα καθώς και τραπέζια, πάγκους, ηλεκτρικές συσκευές (για ζέσταμα τροφίμων και παρασκευή ζεστών ροφημάτων). Οι φορτάμαξες πέραν της μεταλλικής κατασκευής διαθέτουν και ξύλινες επιφάνειες (αυτές επί των οποίων είχαν φορτωθεί τα μεταλλικά ελάσματα).
Πολλά από αυτά τα είδη και αντικείμενα συμμετείχαν στην πυρκαγιά που εκδηλώθηκε μετά τη σύγκρουση των αμαξοστοιχιών. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 4.2.2 της αναφοράς, κατά την καύση πολυμερών εκπέμπονται διάφορες ενώσεις της κατηγορίας των πτητικών οργανικών ενώσεων όπως μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πτητικές αλδεΰδες και κετόνες, όπως επίσης και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH). Αντίστοιχες κατηγορίες ενώσεων έχουν ανιχνευθεί στις αναλύσεις που διεξήγαγε το ΓΧΚ, οπότε είναι πιθανόν κάποιες από τις παρατηρηθείσες ενώσεις να οφείλονται στην καύση αυτών των υλικών.

5.4.4. Ερώτημα 4: Δικαιολογούνται τα ευρήματα των αναλύσεων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) από τη σύσταση και τα ειδικότερα χαρακτηριστικά του ελαίου (σιλικόνης) ψύξης των μετασχηματιστών (Μ/Σ) των ηλεκτραμαξών των συγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών;

Όπως έχει αναφερθεί στις παραγράφους 3.1 – 3.4 της αναφοράς, τα έλαια σιλικόνης αποτελούνται από γραμμικά πολυδιμεθυλοσιλοξάνια. Πρόκειται για πολυμερή υλικά που έχουν μοριακή δομή που περιέχει τον δεσμό –Si–C– (σιλοξάνιο), με ομάδες μεθυλίου CH_3. Τα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια είναι βραδύκαυστες ενώσεις με υψηλά σημεία ανάφλεξης (άνω των 300 °C). Η διαδικασία καύσης τους περιλαμβάνει τη διάσπασή τους σε υψηλές θερμοκρασίες προς ολιγομερή (κυκλικά είδη και γραμμικά, αλυσίδας μικρού μήκους) με σημεία βρασμού κάτω από 250 °C τα οποία εξατμίζονται και υφίστανται καύση. Τα είδη υψηλότερου μοριακού βάρους υφίστανται τόσο οξείδωση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διασύνδεση της μήτρας σιλικόνης, όσο και αποικοδόμηση μέσω αναδιάταξης σιλοξανίων, για να σχηματίσουν κυρίως κυκλικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία εξατμίζονται και παρέχουν καύσιμο για τη διαδικασία καύσης. Η τελευταία διαδικασία είναι η κυρίαρχη οδός για την ενδεχόμενη πλήρη καύση του πολυμερούς.
Κατά τη διαδικασία του τραγικού δυστυχήματος που ξεκίνησε με τη σύγκρουση των αμαξοστοιχιών και συνεχίστηκε με την πυρκαγιά, υπήρξε διασπορά ελαίου σιλικόνης από τους μετασχηματιστές των ηλεκτραμαξών. Ένα μέρος του ελαίου συμμετείχε στην πυρκαγιά, οπότε εξετέθη σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που είχε ως αποτέλεσμα τη διάσπασή του προς κυκλικά και γραμμικά ολιγομερή διμεθυλοσιλοξάνια.
Οι αναλύσεις του ΓΧΚ προσδιόρισαν γραμμικά σιλοξάνια (ολιγομερή και πολυμερή) σε 59 δείγματα και κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια σε 39 δείγματα. Κοινή παρουσία γραμμικών διμεθυλοισιλοξανίων και κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων υπήρξε σε 27 δείγματα. Αυτά είναι τα ευρήματα των αναλύσεων του ΓΧΚ που σχετίζονται με τα έλαια ψύξης των μετασχηματιστών.

5.4.5. Ερώτημα 5: Σε τι κατά την γνώμη του οφείλεται το καταγραφέν από τις κάμερες φαινόμενο «πύρινης σφαίρας» («fireball») και με ποιο μηχανισμό εκδηλώθηκε αυτό;

Πύρινη Σφαίρα
Η πύρινη σφαίρα ορίζεται ως "φωτιά, που καίγεται επαρκώς γρήγορα ώστε η καιόμενη μάζα να ανυψωθεί στον αέρα ως νέφος ή σφαίρα". Μια πύρινη σφαίρα λαμβάνει χώρα όταν ένα εύφλεκτο υγρό, αέριο ή σκόνη απελευθερώνεται ξαφνικά και έχει περιορισμένη ανάμιξη με τον αέρα πριν από την ανάφλεξη. Αυτό το γεγονός διαφέρει από μια ταχεία ανάφλεξη (flash fire που παρατηρείται όταν ένα εύφλεκτο νέφος στον ανοικτό αέρα βρει μια πηγή ανάφλεξης), ή μια έκρηξη νέφους ατμών (vapor cloud explosion VCE) στο ότι η έκλυση του εύφλεκτου υλικού αναφλέγεται πριν από την ανάμιξη με τον εξωτερικό αέρα. Το συμβάν της καύσης με πύρινη σφαίρα περιλαμβάνει επομένως την παράσυρση και ανάμιξη με τον περιβάλλοντα αέρα καθώς καίγεται. Η καύση λαμβάνει χώρα κυρίως στο εξωτερικό στρώμα της πύρινης σφαίρας, όπου το πλούσιο σε καύσιμα νέφος αναμιγνύεται με τον περιβάλλοντα αέρα. Καθώς τα αέρια στο εσωτερικό της πύρινης σφαίρας θερμαίνονται, η άνωση αυξάνεται και η πύρινη σφαίρα ανυψώνεται καθώς διαστέλλεται.
Υπάρχουν διάφορα σενάρια που μπορούν να οδηγήσουν σε μια πύρινη σφαίρα, όπως:

- Η ανάφλεξη μιας έκλυσης εύφλεκτου υλικού κατά τη διάρκεια ενός συμβάντος BLEVE.
- Η ανάφλεξη ενός νέφους ατμών πλούσιου σε καύσιμο.
- Η ανάφλεξη μιας έκλυσης υγροποιημένου αερίου εντός αγωγού, όπου του πίδακα φωτιάς (jet fire) προηγείται μια πύρινη σφαίρα.

- Η ανάφλεξη μιας ξαφνικής απελευθέρωσης εύφλεκτου υλικού μετά από συμβάν έντονου βρασμού.
- Μια απελευθέρωση εύφλεκτων ατμών σε ένα κτίριο και επακόλουθη ανάφλεξη.
- Ανάφλεξη εκρηκτικών ή προωθητικών υλικών.
- Εκτόνωση μιας ανάφλεξης μέσα σε ένα κλειστό χώρο.

Ο τύπος καύσης της πύρινης σφαίρας είναι σχετικά αργός, δεδομένου ότι η ταχύτητα της καύσης περιορίζεται από το χρόνο παρασυρόμενου αέρα και το χρόνο ανάμιξης. Συνεπώς, δεν υπάρχει σχετικό κύμα έκρηξης. Η πύρινη σφαίρα, ωστόσο, ενέχει κίνδυνο ακτινοβολίας, καθώς η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση εκπέμπεται ακτινικά. [131]
Στη συνέχεια αναπτύσσεται εν συντομία η πιθανότητα σχηματισμού πύρινης σφαίρας, ξεκινώντας από τα υλικά τα οποία βρίσκονταν με βεβαιότητα πάνω στους συρμούς που ενεπλάκησαν στο τραγικό συμβάν.

Έλαιο Σιλικόνης

Τα έλαια σιλικόνης είναι υγρά με πολύ υψηλό σημείο ανάφλεξης (άνω των 300 °C), τα οποία σε φυσιολογικές συνθήκες αναφλέγονται δύσκολα, και σε συνθήκες καύσης σε συνθήκες ακινησίας χαρακτηρίζονται έως και αυτοσβενόμενα λόγω του σχηματισμού στερεού οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) στην επιφάνεια του υγρού που δεν επιτρέπει στο οξυγόνο να έρθει σε επαφή με το φλεγόμενο υγρό για να συντηρήσει την καύση (Fire hazard classification to IEC 61100: K3).
Οι συνθήκες σχηματισμού πύρινης σφαίρας απαιτούν σημαντική ποσότητα υλικού που μπορεί να εξατμιστεί ή να σχηματίσει σταγονίδια κατάλληλου μεγέθους που θα δημιουργήσουν με τον αέρα αναφλέξιμο μίγμα που από τη στιγμή που θα πραγματοποιηθεί η έναυση θα υπάρξει ανύψωση της καύσιμης ύλης που θα διαρκέσει μέχρι να καταναλωθεί όλη η διαθέσιμη ποσότητα. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της πτητικότητας ενός υλικού είναι το σημείο βρασμού (ή η περιοχή βρασμού για μίγματα) και η τάση ατμών. Τόσο στο MSDS όσο και στο Τεχνικό Φυλλάδιο Bayer Silicones Baysilone Fluids δεν παρέχονται στοιχεία για την περιοχή βρασμού του ελαίου σιλικόνης M50 EL. Το MSDS δίνει τιμή τάσης ατμών < 0.1 mbar στους 20 °C, τιμή πάρα πολύ χαμηλή, η οποία σημαίνει πως το έλαιο σιλικόνης M50 EL δεν μπορεί να εξατμιστεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης στο Τεχνικό Φυλλάδιο δίνονται στοιχεία για την απώλεια εξάτμισης στους 250°C, με τη δοκιμή Noack (θέρμανση 65 g δείγματος για μία ώρα σε ατμοσφαιρική πίεση στους 250 °C), η οποία ήταν < 5%. Και αυτή η τιμή είναι ένδειξη υλικού με πολύ χαμηλή πτητικότητα. Μία ακόμη σημαντική παράμετρος είναι το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου, που εκφράζεται με τη θερμογόνο δύναμή του. Με βάση τη βιβλιογραφία, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη ενός ελαίου σιλικόνης cSt είναι 24,8 MJ/kg και η θερμότητα εξάτμισης περίπου 3,3 MJ/kg.[132] Η θερμογόνος δύναμη του ελαίου σιλικόνης είναι σημαντικά χαμηλότερη αυτής των υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη ενός ορυκτελαίου είναι της τάξης των 42,5 MJ/kg. Με βάση τα ανωτέρω χαρακτηριστικά, το έλαιο σιλικόνης M50 EL σε φυσιολογικές συνθήκες δεν μπορεί να σχηματίσει πύρινη σφαίρα.

Πιθανές Παράπλευρες Αντιδράσεις Ελαίου Σιλικόνης

Μία βασική πηγή πληροφοριών σχετικά με τη δραστικότητα ενός υλικού αποτελεί το φύλλο δεδομένων ασφαλείας (MSDS) του αντίστοιχου υλικού. Το σημείο που διερευνάται σε αυτό το σημείο είναι η δραστικότητα και η συμβατότητα με υλικά που χαρακτηρίζονται ως ισχυρά οξειδωτικά (οξέα και βάσεις). Το MSDS του Baysilone M50 αναφέρει ότι δεν υπάρχουν

[131] Morgan J. Hurley (Editor-in-Chief): "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", Fifth Edition, Volume I, Society of Fire Protection Engineers, Springer, New York, 2016, ISBN 978-1-4939-2565-0

[132] R. Buch, A. Hamins, K. Konishi, D. Mattingly, T. Kashiwagi: "Radiative emission fraction of pool fires burning silicone fluids", *Combustion and Flame*, **108**, 1–2, (1997), pp. 118-126, doi:10.1016/S0010-2180(96)00098-3

επικίνδυνα προϊόντα αποσύνθεσης όταν αποθηκεύεται σωστά, ότι δεν έχουν παρατηρηθεί επικίνδυνες αντιδράσεις Παρουσία αέρα, σχηματίζεται φορμαλδεΰδη σε μικρές ποσότητες με οξειδωτική αποικοδόμηση σε θερμοκρασίες από περίπου 150 °C.
Όπως αναφέρεται στο Τεχνικό Φυλλάδιο Bayer Silicones Baysilone Fluids τα έλαια Baysilone M είναι γενικά αδρανή. Είναι ανθεκτικά στο νερό, τους οργανικούς διαλύτες, το καθαρό οξυγόνο και πολλά χημικά. Η επαφή με τα περισσότερα μέταλλα δεν προκαλεί καμία αλλαγή και τα ίδια τα υγρά δεν προσβάλλουν ούτε τα μέταλλα ούτε το ξύλο, το χαρτί ή τα πλαστικά. Στο φυλλάδιο παρέχεται πίνακας που παρουσιάζει μεταβολή του ιξώδους των ελαίων 50 cSt και 100 cSt με την επίδραση οξέων και βάσεων μετά από έκθεση 12 ωρών στους 25 °C και 100 °C αντίστοιχα.
Ισχυρά οξειδωτικά, όπως το συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ και το στοιχειακό χλώριο, προκαλούν φθορά των ελαίων Baysilone M, ειδικά σε αυξημένη θερμοκρασία. Ένα σημαντικό σημείο σχετικά με τη χρήση του Baysilone Fluids M σε ηλεκτρικές εφαρμογές είναι ότι το διοξείδιο του πυριτίου σχηματίζεται ως το κύριο προϊόν καύσης όταν καίγονται τα υγρά και ότι αυτό, σε αντίθεση με τον γραφιτικό άνθρακα, είναι μη αγώγιμο.
Από την ανάγνωση αυτή, δεν προκύπτει ότι η πιθανή επαφή του ελαίου με το διοξείδιο του καλίου (KOH) που ανιχνεύθηκε στο δείγμα ΕΜΠ12-8 από τους συσσωρευτές της ηλεκτράμαξας θα μπορούσε να προκαλέσει την έκλυση κάποιου επικίνδυνου ή αναφλέξιμου συστατικού.
Πέραν του ελέγχου του MSDS του ελαίου Baysilone M50, αναζητήθηκαν τα MSDS αντίστοιχων ελαίων από σημαντικούς κατασκευαστές παγκοσμίως, με στόχο να αναζητηθούν πληροφορίες σχετικά με την πιθανότητα προσβολής από βάσεις, ή το σχηματισμό πιθανώς επικίνδυνων συστατικών. Τα αποτελέσματα της αναζήτησης φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Εταιρία	Δραστικότητα	Ασύμβατες Ουσίες
Struers	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	Ισχυρές οξειδωτικές ουσίες, ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις
Merck - Supelco	Σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με αέρα σε έντονη θέρμανση. Ένα εύρος από περίπου 15 °C κάτω από το σημείο ανάφλεξης πρέπει να αξιολογηθεί ως κρίσιμο	Πιθανές βίαιες αντιδράσεις με ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες
Sigma – Aldrich	Σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με αέρα σε έντονη θέρμανση. Ένα εύρος από περίπου 15 °C κάτω από το σημείο ανάφλεξης πρέπει να αξιολογηθεί ως κρίσιμο	Οξέα, βάσεις, ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες
Nedform	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	Ασύμβατο με οξειδωτικούς παράγοντες, οξέα, βάσεις
Dow Corning	Μπορεί να αντιδράσει με ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες. Όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C (300 °F) παρουσία αέρα, μπορούν να απελευθερωθούν ίχνη φορμαλδεΰδης	Οξειδωτικές ουσίες
Redox	Όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C παρουσία αέρα, μπορούν να ελευθερωθούν ίχνη φορμαλδεΰδης	Οξειδωτικές ουσίες
Dupont	Σταθερό υπό κανονικές συνθήκες	Οξειδωτικές ουσίες
Wacker	Μετρήσεις έχουν δείξει το σχηματισμό μικρών ποσοτήτων φορμαλδεΰδης σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C (302 °F) μέσω οξείδωσης	Καμία γνωστή

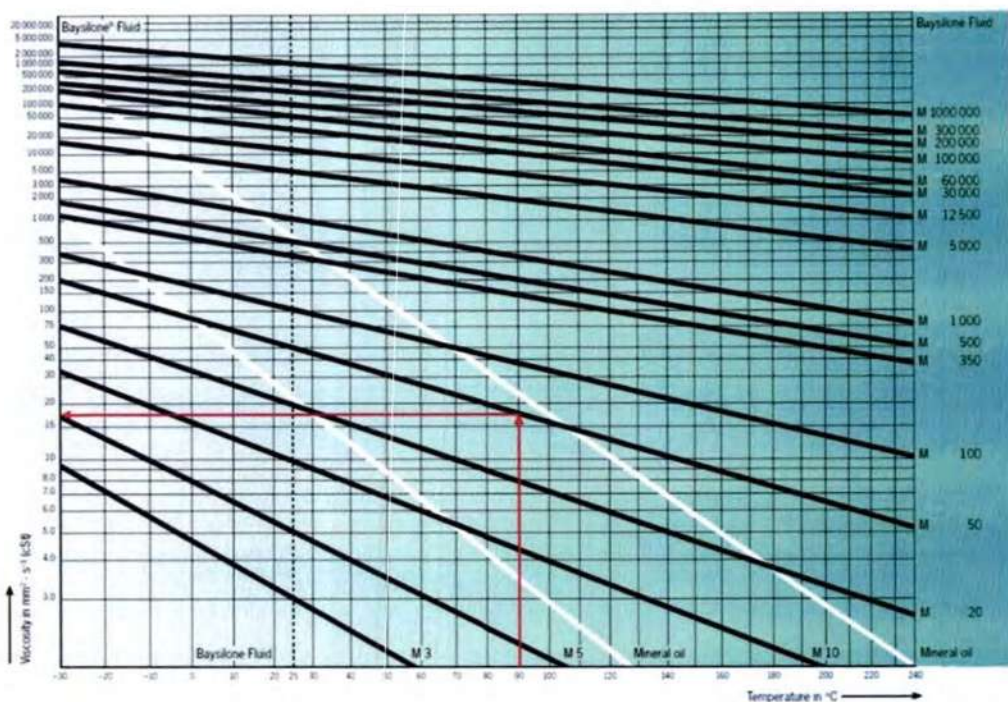
Επειδή σε αρκετά MSDS αναφέρεται ασυμβατότητα με οξειδωτικές ουσίες, οξέα και βάσεις, αναζητήθηκαν σχετικές αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία, αλλά δε βρέθηκε καμία σχετική αναφορά. Άρα, πέραν της αναφοράς που γίνεται στα MSDS για σχηματισμό μικρών ποσοτήτων φορμαλδεΰδης σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C, δεν μπορεί να τεκμηριωθεί ο σχηματισμός κάποιας ουσίας που θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό εύφλεκτου μίγματος.

Σχηματισμός Εκνεφώματος

Μία περίπτωση σχηματισμού πύρινης σφαίρας από μη πτητικά υλικά είναι ο σχηματισμός εκνεφώματος (oil mist) σε πολύ λεπτό διαμερισμό (σταγονίδια με πολύ μικρή μέση διάμετρο). Η διαδικασία και οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών μιας διαρροής ενός υπόψυκτου υγρού αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.11 της παρούσας αναφοράς. Η διαδικασία που προτείνεται τόσο από τον TNO όσο και από τη διαδικασία ADAM απαιτεί μέθοδο επαναληπτικών βημάτων από την έναρξη της εκροής του ρευστού από το δοχείο μέχρι να επιτευχθούν οι συνθήκες τερματισμού της διαδικασίας. Δυστυχώς, στην περίπτωση του τραγικού δυστυχήματος της 28-02-2023 οι πραγματικές συνθήκες που επικράτησαν τα πρώτα δευτερόλεπτα μετά τη μοιραία σύγκρουση είναι άγνωστες και μόνο εικασίες μπορούν να γίνουν με βάση την καταγραφή από τις κάμερες παρακολούθησης κυκλοφορίας. Για παράδειγμα, τα ανοίγματα που έχουν μείνει στο μετασχηματιστή της ηλεκτράμαξας της επιβατικής αμαξοστοιχίας είναι ότι προέκυψε μετά το τέλος του όλου συμβάντος. Λαμβάνοντας υπόψη τη σφοδρότητα της σύγκρουσης, η υπόθεση της σταδιακής αύξησης του μεγέθους του ανοίγματος από τη στιγμή της πρόσκρουσης μέχρι της πλήρους ακινητοποίησης της ηλεκτράμαξας είναι πολύ λογική, χωρίς όμως να μπορεί να προσδιοριστεί καμία παράμετρος με ακρίβεια. Το μέγεθος του ανοίγματος είναι κρίσιμο για την εκτίμηση της μέσης διαμέτρου των σταγονιδίων.

Η αναφορά σε σταγονίδια γίνεται επειδή το έλαιο που βρισκόταν στο μετασχηματιστή της ηλεκτράμαξας της εμπορικής αμαξοστοιχίας αποκλείεται να άρχισε να τρέχει κρουνηδόν μετά τη σύγκρουση. Το έλαιο σιλικόνης κινείτο με την ταχύτητα του συρμού (περίπου 160 km/h) και ως ρευστό σίγουρα δεν έμεινε ακίνητο μετά την πρόσκρουση και τη ρήξη του περιβλήματος του μετασχηματιστή, αλλά εκσφενδονίστηκε από τα ανοίγματα που δημιουργήθηκαν κατά τη σύγκρουση των δύο συρμών. Επειδή ο σχηματισμός σταγονιδίων που οδηγεί στο σχηματισμό εκνεφώματος πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και μέσω ανοιγμάτων μικρής διαμέτρου (ακροφύσια ψεκασμού), πρέπει να εξεταστεί η πίεση του ελαίου στο μετασχηματιστή. Σύμφωνα με την απάντηση της Hellenic Train (ΑΠ 384.24.Γ3./27-05-2024) οι μετασχηματιστές είναι ανοικτού τύπου και η πίεση λειτουργίας τους είναι ίση της ατμοσφαιρικής.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος για το σχηματισμό σταγονιδίων είναι το ιξώδες του ρευστού. Το ιξώδες εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του ελαίου στο μετασχηματιστή είναι άγνωστη. Στο έγγραφό της η Hellenic Train αναφέρει ότι: "Σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας, η θερμοκρασία του μετασχηματιστή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες εξωτερικούς, όπως η θερμοκρασία περιβάλλοντος, και εσωτερικούς, όπως η τιμή της ζητούμενης και της παραγόμενης ισχύος η οποία διαρκώς μεταβάλλεται. Σύμφωνα με τον Κατασκευαστή θεωρείται υπερβολική όταν υπερβαίνει τους 155 °C στην περιέλιξη του μετασχηματιστή και τους 90 °C στο υγρό σιλικόνης (σελ. 4/5, παρ. 2.2.1, Κεφ. 2, "Transformator1T2_EZAT6844_Haupttransformator.pdf")". Επομένως, η θερμοκρασία των ελαίων πρέπει να ήταν γύρω στους 90 °C. Από το διάγραμμα μεταβολής ιξώδους με θερμοκρασία (Σχήμα 2, σελ. 15 στο αρχείο "Bayer Silicones Baysilone Fluids M") το εκτιμώμενο ιξώδες του ελαίου σιλικόνης είναι περίπου 18 cSt.



Σχήμα 5.1. Εκτίμηση του ιξώδους του ελαίου M50 EL στην εκτιμώμενη θερμοκρασία του ελαίου

Χρησιμοποιώντας τη σχέση του Walther που χρησιμοποιείται για τα λιπαντικά:

$$\log\log(v+0,7)=A+B\cdot\log T$$

όπου: v = κινηματικό ιξώδες, cSt

T = θερμοκρασία, K

A, B = σταθερές ανάλογες του προς εξέταση ελαίου

και χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα ιξώδους που δίνονται στο Τεχνικό Φυλλάδιο και δίνονται κατωτέρω:

Baysilone® Fluid M	Viscosity in mm² · s⁻¹ (cSt) at											
	-80 °C	-60 °C	-40 °C	-20 °C	0°C	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C	120°C	140°C
3	70	28	13	7	4.6	3	2.4	1.8	1.5			
5	132	50	23	14	7.8	5	4.0	3.1	2.6	2.2		
10		120	52	27	16	10	7.9	6.0	4.9	4.0	3.1	2.7
20		270	100	57	34	20	15.2	11.8	9.2	7.2	6.0	5.0
50				150	85	50	40	28	20	16	13	10
100				290	170	100	75	55	41	32	27	21
350				1000	620	350	290	200	150	125	95	75
500				1300	850	500	400	290	210	165	140	110
1000				2900	1850	1000	750	520	400	300	230	190
5000					8500	5000	3800	2800	2000	1600	1200	1000
12500					20000	12500	9800	7000	5100	4000	3000	2400
30000					50000	30000	22000	16500	11500	8500	7000	5000
60000					100000	60000	42000	30000	20000	15500	11000	9000
100000					180000	100000	75000	55000	40000	30000	22000	17000
300000					500000	300000	200000	175000	133000	100000	78000	62000
1000000					2000000	1000000	750000	520000	390000	280000	210000	160000

υπολογίζεται τιμή κινηματικού ιξώδους 17,9 cSt στους 90 °C.

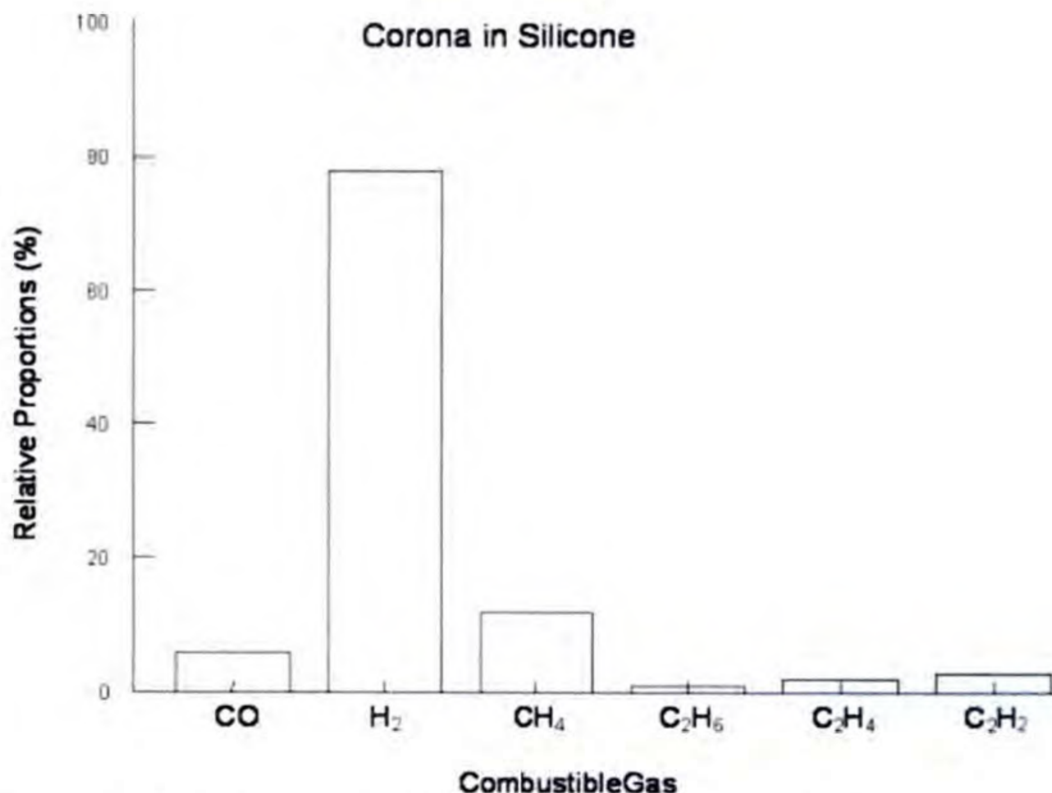
Η τιμή του ιξώδους είναι αντίστοιχη αυτής που λειτουργούν τα συστήματα ψεκασμού σε κινητήρες πλοίων, οι οποίοι όμως λειτουργούν σε συνθήκες υψηλής πίεσης.

Με βάση τα ανωτέρω, η αβεβαιότητα στην εκτίμηση εάν θα μπορούσαν να σχηματιστούν σταγονίδια κατά την έξοδο του ελαίου σιλικόνης τα πρώτα κρίσιμα δευτερόλεπτα μετά την

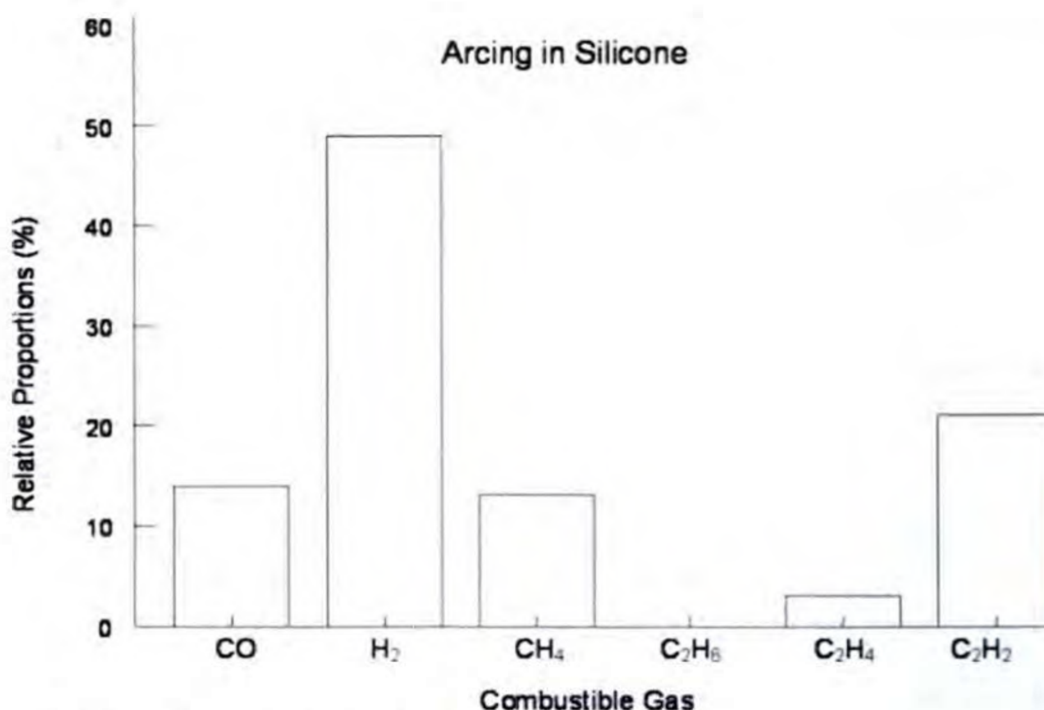
πρόσκρουση των συρμών είναι πολύ μεγάλη. Η χαμηλή πίεση, το υψηλό ιξώδες και το μεγάλο άνοιγμα που είναι ορατό μετά το τέλος του όλου συμβάντος δεν είναι συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό σταγονιδίων. Η υψηλή ταχύτητα του ελαίου (λόγω της υψηλής ταχύτητας των συρμών πριν τη σύγκρουση) και της εκτιμώμενης σταδιακής ρήξης του τοιχώματος του μετασχηματιστή είναι συνθήκες που θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως ευνοϊκές για το σχηματισμό σταγονιδίων αλλά δεν είναι εφικτό να γίνει σχετικός υπολογισμός.

Δημιουργία Εύφλεκτων Συστατικών σε Συνθήκες Ηλεκτρικού Τόξου

Πέραν των στοιχείων που δίνονται στα MSDS των υλικών που υπήρχαν στις αμαξοστοιχίες που ενεπλάκησαν στο τραγικό δυστύχημα, δεν πρέπει να παραληφθεί η αναφορά στο σχηματισμό εύφλεκτων ουσιών από τη διάσπαση των ελαίων σιλικόνης σε συνθήκες ηλεκτρικού τόξου. Το θέμα έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό στην παράγραφο 3.5. Τα προϊόντα διάσπασης λόγω τόξου περιλαμβάνουν υδρογόνο, μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Οι σχετικές αναλογίες των αερίων ανάλογα με τις συνθήκες απεικονίζονται στα Σχήματα 5.2 και 5.3 και προέρχονται από τον Κανονισμό IEEE Std C57.146-2005, IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Silicone-Immersed Transformers.



Σχήμα 5.2. Αναλογίες αερίων σε συνθήκες στεφανοειδούς εκκένωσης (corona)



Σχήμα 5.3. Αναλογίες αερίων σε συνθήκες ηλεκτρικού τόξου

Και στις δύο περιπτώσεις, το αέριο που βρίσκεται σε υψηλότερη αναλογία είναι το υδρογόνο, με το ακετυλένιο να ακολουθεί στην περίπτωση του τόξου. Όλα αυτά τα αέρια είναι εύφλεκτα. Για την αντιμετώπιση της πιθανής έκλυσης αερίων κατά τη λειτουργία των συρμών, οι μετασχηματιστές διαθέτουν ασφαλιστική διάταξη Bucholz (relay Bucholz) που διακόπτει τη λειτουργία του μετασχηματιστή όταν ο όγκος των παραγόμενων αερίων υπερβεί τον προβλεπόμενο όγκο της ασφαλιστικής διάταξης που στη συγκεκριμένη περίπτωση σύμφωνα με το αρχείο transformator 2Φ31_XB0270-10_Buchholzrelais.pdf με τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μετασχηματιστών των συρμών είναι 180 cm^3.

Όπως αναφέρεται διεξοδικά στην παράγραφο 3.8, η συστηματική έρευνα σχετικά με τα χαρακτηριστικά αναφλεξιμότητας και καύσης των ελαίων σιλικόνης έχει γίνει κατά κύριο λόγο τη δεκαετία του 1970, λόγω της ανάγκης αντικατάστασης των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (BCBs, askarels) εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους και της μη βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Από τις πηγές εκείνης της εποχής που κατέστη δυνατό να βρεθούν, υπάρχουν δύο εργασίες οι οποίες αναφέρουν συνθήκες αναφλεξιμότητας ακόμη και έκρηξης κατά την επιβολή τόξου σε έλαια σιλικόνης. Η πρώτη εργασία είναι των H. Kuwahara, K. Yoshinga, K. Tsuruta, T. Ishii με τίτλο "Study of Explosion and Fire Hazards of Silicone Liquid Under Arc Conditions", που παρουσιάστηκε στο 1976 IEEE International Conference on Electrical Insulation, στο Montreal στο διάστημα 14-16 Ιουνίου 1976. Η εργασία συνέκρινε τη συμπεριφορά ελαίου σιλικόνης με ορυκτέλαιο σε συνθήκες τόξου μεσαίας έντασης (τάση 6,9 kV και ένταση 6,1 και 13 A) σε διάταξη με μικρή χαλύβδινη δεξαμενή διαμέτρου 180 mm και ύψος 65 mm που περιείχε 1.350 ml ελαίου, και ισχυρής έντασης (τάση 26 kV και ένταση 10 και 20 kA) σε δεξαμενή δοκιμής διαμέτρου 1.000 mm και ύψους 500 mm. Στην περίπτωση του τόξου μεσαίας έντασης παρατηρήθηκε ανάφλεξη και καύση στις περισσότερες περιπτώσεις με χρόνο εφαρμογής σαφώς υψηλότερο σε σχέση με το ορυκτέλαιο. Στην περίπτωση εφαρμογής τόξου ισχυρής έντασης προκλήθηκε έκρηξη, αλλά μετά τη διακοπή του τόξου, το έλαιο σιλικόνης έπαψε αμέσως να καίγεται. Παρατηρήθηκε ότι ο θάλαμος δοκιμής ήταν γεμάτος με ένα λευκό στρώμα οξειδίου πυριτίου πάνω από το υγρό. Η δεύτερη εργασία είναι του D. Ducket με τίτλο "Environmentally Acceptable Insulating Fluids May Replace Askarel", που παρουσιάστηκε στο The General Meeting of the Edison

Electric Institute Transmission and Distribution Committee στη Minneapolis της Minnesota στις 8 Μαΐου 1975. Η εργασία παρουσίασε σύγκριση δοκιμών αναφλεξιμότητας και εκρηκτικότητας σε ορυκτέλαιο, έλαιο σιλικόνης 50 cSt, συνθετικό έλαιο χαμηλής αναφλεξιμότητας (RTEMP) και πολυχλωριωμένο διφαινύλιο (askarel) σε συνθήκες ρεύματος υψηλής έντασης. Η ποσότητα του ελαίου σε κάθε δοκιμή ήταν περίπου 15 l (4 gal). Οι συνθήκες δοκιμής για το έλαιο σιλικόνης ήταν ένταση 4.760 A και τάση 4.800 V. Σε αυτές τις συνθήκες σχηματίστηκε πύρινη σφαίρα, πορτοκαλί και κίτρινου χρώματος, ύψους περίπου 10 m (30 ft) και διαμέτρου 5 m (15 ft). Η λάμψη φάνηκε πολύ φωτεινή σε σύγκριση με τις άλλες δοκιμές. Ο παραγόμενος καπνός ήταν λευκού χρώματος και μικρότερου όγκου από τον αντίστοιχο του ορυκτελαίου. Στο σύννεφο παρατηρήθηκαν μαύρες νιφάδες. Μετά την έκρηξη παρατηρήθηκαν λευκά σωματίδια, που αναγνωρίστηκαν ως οξείδιο πυριτίου, να αιωρούνται στον αέρα. Στις δύο ανωτέρω εργασίες δε γίνεται αναφορά στο τι δημιούργησε ανάφλεξη και την πύρινη σφαίρα, αλλά λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό σημείο ανάφλεξης του ελαίου σιλικόνης, η πιο πιθανή εξήγηση είναι ο σχηματισμός σημαντικής ποσότητας εύφλεκτων αερίων που αναφλέγονται από το ηλεκτρικό τόξο. Στις παραγράφους 3.8.2 και 3.8.3 της παρούσας αναφοράς δίνονται και οι σχετικές φωτογραφίες της ανάφλεξης και της πύρινης σφαίρας. Όπως αναφέρεται στο πόρισμα του ΕΟΔΑΣΑΜ που έχει διερευνήσει διεξοδικά το τραγικό συμβάν, καταγράφηκαν στα βίντεο 3 έντονες αναλαμπές που χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρικό τόξο, οι οποίες σταμάτησαν μετά την ενεργοποίηση της αυτόματης προστασίας από υπερφόρτωση που καταγράφηκε (χειροκίνητα) στον σταθμό ελέγχου ισχύος που παρακολουθεί εξ αποστάσεως όλα τα δεδομένα στη Θεσσαλονίκη.

Με βάση της ανωτέρω παρατηρήσεις ο σχηματισμός πύρινης σφαίρας υπό συνθήκες ηλεκτρικού τόξου υψηλής έντασης ρεύματος είναι εφικτός. Αυτό σημαίνει πως και στην περίπτωση του υπό διερεύνηση τραγικού δυστυχήματος, είναι ένα πιθανό ενδεχόμενο, αφού έχουν καταγραφεί αναλαμπές που αποδίδονται σε ηλεκτρικό τόξο. Σύμφωνα με τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές, η επίδραση του ηλεκτρικού τόξου οδηγεί στο σχηματισμό αερίων που περιλαμβάνουν κυρίως υδρογόνο καθώς και ακετυλένιο και μεθάνιο. Από τη διάρρηξη των τοιχωμάτων του μετασχηματιστή της επιβατικής αμαξοστοιχίας (η μόνη που ανεφλέγη) εξήλθε όχι μόνο έλαιο αλλά και τα αέρια που προέκυψαν από τη διάσπαση του ελαίου σιλικόνης. Το υδρογόνο και το ακετυλένιο έχουν πολύ χαμηλή ελάχιστη ενέργεια έναυσης (minimum ignition energy, MIE), ευρέα όρια αναφλεξιμότητας και υψηλή ταχύτητα φλόγας. Οι τιμές αυτές φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί, μαζί με τιμές για μερικούς υδρογονάνθρακες.[133,134]

Τα πολύ ευρέα όρια αναφλεξιμότητας των δύο αερίων σημαίνουν ότι είναι πολύ εύκολο να σχηματιστεί αναφλέξιμο μίγμα με τον αέρα. Η χαμηλή ενέργεια έναυσης και τα ευρέα όρια αναφλεξιμότητας των δύο αερίων σημαίνουν την ευκολία έναυσής τους ακόμη και από τους σπινθήρες από την τριβή των τροχών στις σιδηροτροχιές. Οι υψηλές θεμελιώδεις ταχύτητες καύσης σημαίνουν ταχεία διάδοση του μετώπου της φλόγας στο μίγμα των αερίων με τον αέρα. Σχηματισμός πύρινης σφαίρας έχει καταγραφεί τόσο για το υδρογόνο,[135,136] όσο και για

[133] Arthur E. Cote, Editor-in-Chief: "Fire Protection Handbook", 20th Edition, Volumes I and II, National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts, 2008, ISBN: 978-0-87765-758-3

[134] Vytenis Babrauskas: "Ignition Handbook – Principles and applications to fire safety engineering, fire investigation, risk management and forensic science", Fire Science Publishers, Issaquah, WA 98027, USA, 2014, ISBN 0-9728111-3-3

[135] Qingchun Hu, Xihong Zhang, Hong Hao: "A review of hydrogen-air cloud explosions: The fundamentals, overpressure prediction methods, and influencing factors", *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 36, (2023), pp. 13705-13730, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.302

[136] S. Kudriakov, E. Studer, G. Bernard-Michel, D. Bou, L. Domergue, D. Forero, H. Gueguen, C. Ledier, P. Manicardi, M. Martin, F. Sauzedde: "Full-scale tunnel experiments: Blast wave and fireball evolution following hydrogen tank rupture", *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 43, 2022, pp. 18911-18933, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.04.037

το ακετυλένιο.[137,138] Πέραν αυτού, το υλικό που συνέχισε να εξέρχεται από τα ανοίγματα του μετασχηματιστή ήταν κατά πάσα πιθανότητα αυτό που συνέβαλε στη συνέχιση της καύσης και τη μετάδοση της φωτιάς στα τόσο στην αύξηση σχημάτισε τους πίδακες φωτιάς που παρατηρήθηκαν στη συνέχεια.

Αέριο	MIE (mJ)	LFL (% v/v)	UFL (% v/v)	Απόσταση Ψύξης (mm)	Θεμελιώδης Ταχύτητα Καύσης (cm/sec)	LHV (kJ/mol)	LHV (MJ/kg)
Υδρογόνο	0,017	4,0	75	0,64	312	241,8	119,96
Ακετυλένιο	0,017	2,5	81	0,65	166	1.255,5	48,22
Αιθυλένιο	0,070	2,7	36,9	1,25	63	1.323,1	47,16
Μεθάνιο	0,30	5,0	15	2,03	40	802,3	50,01
Αιθάνιο	0,25	3,0	12,4	1,50	42	1.428,6	47,51
Προπάνιο	0,26	2,1	9,5	1,75	46	2.043,1	46,33
Εξάνιο	0,29	1,2	7,4	1,50	46	3.855,1	44,73
Βενζόλιο	0,22	1,3	7,9	1,95	48	3.135,5	40,66
Τολουόλιο	0,24	1,2	7,1		41	3.733,9	40,52
Ξυλόλιο	0,20	3,6	29		40	4.332,8	40,81

MIE: ελάχιστη ενέργεια έναυσης
LFL: κατώτερο όριο αναφλεξιμότητας
UFL: ανώτερο όριο αναφλεξιμότητας
LHV: κατώτερη θερμογόνος δύναμη

Άλλα Υγρά στις Ηλεκτρομηχανές

Στο υπόμνημα της Hellenic Train αναφέρεται ότι ο μετατροπέας έλξης που είναι εγκατεστημένος στο μηχανοστάσιο της ηλεκτρομηχανής είναι ψύχεται με 720 l υγρού 3M Fluorinert™ FC-3284. Σύμφωνα με το MSDS του υλικού, πρόκειται για μίγμα υπερφθοριωμένων ενώσεων με 5 – 18 άτομα άνθρακα. Οι υπερφθοριωμένες ενώσεις [PFC] είναι οργανικές ουσίες στις οποίες όλα τα υδρογόνα της ραχοκοκαλιάς των υδρογονανθράκων αντικαθίστανται με άτομα φθορίου. Οι δεσμοί φθορίου-άνθρακα είναι εξαιρετικά σταθεροί προσδίδοντας στις ουσίες αυτές πολύ υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα.[139] Το υγρό ταξινομείται ως μη επικίνδυνο (δεν ταξινομείται ως επικίνδυνο σύμφωνα με το πρότυπο OSHA 29 CFR 1910.1200) και δεν έχει σημείο ανάφλεξης ή σημείο καύσης, οπότε δεν είναι αναφλέξιμο. Στα μη συμβατά υλικά αναφέρονται δραστικά μέταλλα σε σκόνη και συγκεκριμένα μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Στα επικίνδυνα προϊόντα αποσύνθεσης αναφέρονται υδροφθόριο και υπερφθοροϊσοβουτυλένιο που όπως αναφέρεται σχηματίζονται σε θερμοκρασίες άνω των 200 °C. Βιβλιογραφική επισκόπηση πάνω σε αυτό το θέμα δεν απέφερε κάτι περισσότερο (δε βρέθηκε καμία σχετική βιβλιογραφική αναφορά), άρα δεν μπορεί να τεκμηριωθεί ο σχηματισμός κάποιας ουσίας που θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό εύφλεκτου μίγματος.

Πιθανό Φορτίο Εύφλεκτου Υλικού

Πέραν του ενδεχομένου του σχηματισμού της πύρινης σφαίρας λόγω του σχηματισμού εύφλεκτων αερίων σε συνθήκες ηλεκτρικού τόξου υψηλής έντασης, το άλλο ενδεχόμενο που ερευνάται είναι της ύπαρξης υδρογονάνθρακα ή κάποιου άλλου υλικού με αντίστοιχα χαρακτηριστικά. Με βάση τη βιβλιογραφία, όλα τα μοντέλα υπολογισμού των

[137] Y. Huang, Q. Zhang, H. Yan, W. Gao: "Estimation of the Fireball Size in an Ethyne–Air Cloud Explosion", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **54**, 1, (2018), pp. 106–112, doi:10.1134/S001050821801015X

[138] Vojtěch Jankůj, Miroslav Mynarz, Petr Lepík: "Uncontrolled and Controlled Destruction of Acetylene Pressure Cylinders", *Applied Sciences*, **12**, (2022), 3577. doi:10.3390/ app12073577

[139] T. Stahl, D. Mattern, H. Brunn: "Toxicology of perfluorinated compounds", *Environmental Sciences Europe*, **23**, (2011), 38, doi:10.1186/2190-4715-23-38

χαρακτηριστικών μιας πύρινης σφαίρας (διάμετρος, διάρκεια, θέση, εκπεμπόμενη θερμική ακτινοβολία) βασίζονται στη δημιουργία πύρινης σφαίρας από εύφλεκτους ατμούς που απελευθερώνονται από τη ρήξη ενός δοχείου που περιέχει εύφλεκτο υλικό (συνήθως κάποιο υδρογονάνθρακα). Το μοντέλο που έχει τύχει ευρείας αναγνώρισης και χρήσης σε περίπτωση συμβάντων που οδηγούν σε έκλυση επικίνδυνου υλικού που μπορεί να οδηγήσει σε συνθήκες ανάφλεξης ή έκρηξης είναι αυτό του του TNO της Ολλανδίας (Dutch Organization for Applied Scientific Research) που βασικά στοιχεία του έχουν αναφερθεί στις παραγράφους 2.9 και 2.10. Το μοντέλο αυτό έχει αναπτυχθεί με βάση τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά υδρογονανθράκων και κυρίως πτητικών υδρογονανθράκων που είναι και οι περισσότερο επικίνδυνοι σε περίπτωση έκλυσης στην ατμόσφαιρα. Με βάση το μοντέλο του TNO, ο υπολογισμός της μάζας του καυσίμου που εμπλέκεται σε ένα συμβάν σχηματισμού πύρινης σφαίρας σχετίζεται με την παρατηρηθείσα πύρινη σφαίρα μέσω της σχέσης:

$$r = 3{,}24 \cdot m_f^{0{,}325}$$

Με μέγεθος πύρινης σφαίρας της τάξης των 80 – 85 m σε διάμετρο (αδρή εκτίμηση με βάση τα βίντεο που έχουν καταγράψει το συμβάν), η μάζα του καυσίμου θα έπρεπε να είναι m_f = 2.300 – 2.800 kg. Αντίστοιχα, αν χρησιμοποιηθεί το μοντέλο του Health and Safety Executive (HSE), που υπολογίζει τη διάμετρο της πύρινης σφαίρας από τη σχέση:

$$D = 5{,}8 \cdot m_f^{1/3}$$

η μάζα του καυσίμου υπολογίζεται m_f = 2.600 – 3.100 kg. Για να μπορέσει να σχηματιστεί νέφος εύφλεκτων ατμών αυτό θα πρέπει να βρίσκεται εντός των ορίων αναφλεξιμότητας του υλικού το οποίο θεωρείται ότι σχηματίζει το νέφος των ατμών. Η μέτρηση που χρησιμοποιείται ως ένδειξη του κατώτερου ορίου αναφλεξιμότητας είναι το σημείο ανάφλεξης, άρα για το σχηματισμό εύφλεκτου νέφους απαιτείται υλικό με σημείο ανάφλεξης τουλάχιστον ίσο με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στο χώρο του συμβάντος. Σύμφωνα με το με ΑΠ. 1171/30-03-2025|ΕΜΥ/Ε1 έγγραφο της Διεύθυνσης Παροχής Μετεωρολογικών Δεδομένων της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας εκτιμάται η θερμοκρασία στην περιοχή των Τεμπών την ώρα του τραγικού δυστυχήματος ήταν 10 – 11 °C και η σχετική υγρασία 85 – 90%. Επομένως, το σημείο ανάφλεξης της ουσίας θα πρέπει να είναι κάτω από 10 °C.

Από τα στοιχεία του φορτίου της εμπορικής αμαξοστοιχίας και την Έκθεση Αυτοψίας της Ελληνικής Αστυνομίας, δεν αναφέρεται πουθενά καταγραφή υλικού που θα έχει χαρακτηριστικά αυτών που απαιτούνται για το σχηματισμό εύφλεκτου νέφους ατμών που θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό πύρινης σφαίρας. Επίσης, σύμφωνα με το με ΑΠ 3022/21/8925/4-ζ'/27-03-2025 έγγραφο της Διεύθυνσης Εγκληματολογικών Ερευνών της Ελληνικής Αστυνομίας, τα 3 βίντεο που απεικονίζουν τη διέλευση της εμπορικής αμαξοστοιχίας από τη Νότια Σήραγγα Πλαταμώνα και το ΚΕΚ Ραψάνης αποτελούν ακριβή αντίγραφα (γνήσια) αρχείων βίντεο από τις αντίστοιχες κάμερες ασφαλείας. Κατόπιν παρακολούθησης των σχετικών βίντεο, παρατηρείται ότι οι 3 ανοιχτές φορτάμαξες δεν έφεραν επάνω τους κάτι άλλο πέραν των μεταλλικών ελασμάτων (λαμαρίνες) που αναφέρονταν στις αντίστοιχες φορτωτικές (δεν εντοπίζεται πάνω στα μεταλλικά ελάσματα κάποιο αντικείμενο που θα μπορούσε να παραπέμπει σε δεξαμενή ή δοχεία αποθήκευσης κάποιου υγρού). Με δεδομένο δε πως οι υπόλοιπες φορτάμαξες με τα εμπορευματοκιβώτια δεν είχαν το παραμικρό ίχνος φωτιάς, και σύμφωνα με την Έκθεση Αυτοψίας της Ελληνικής Αστυνομίας τα εμπορευματοκιβώτια βρέθηκαν είτε με εμπορεύματα σύμφωνα με τις φορτωτικές είτε κενά, δε φαίνεται να υπήρχε στην εμπορική αμαξοστοιχία φορτίο με πτητικό υλικό από το οποίο θα μπορούσε να σχηματιστεί νέφος εύφλεκτων ατμών που θα οδηγούσε σε σχηματισμό πύρινης σφαίρας.

5.4.6. Ερώτημα 6: Είναι δυνατή η καύση του ελαίου (σιλικόνης) ψύξης των μετασχηματιστών (Μ/Σ) των ηλεκτραμαξών των συγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών; Εάν ναι, υπό ποιες συνθήκες;

Η απάντηση στο ερώτημα αφορά τη δυνατότητα καύσης και δε σχετίζεται με την απάντηση στο Ερώτημα 5 που αφορά το σχηματισμό πύρινης σφαίρας.

Όπως έχει αναφερθεί στην ανάλυση σχετικά με την αναφλεξιμότητα των ελαίων σιλικόνης, τα έλαια αυτά κατά τις συνθήκες λειτουργίας τους δημιουργούν προϊόντα θερμικής υποβάθμισης, που είναι κυρίως κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια, κάποια εκ των οποίων έχουν σημαντικά χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης σε σχέση με τα έλαια. Επίσης, λόγω συνθηκών τόξου κατά τη λειτουργία δημιουργούνται αέρια (υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο).

Σε ερώτημα που υποβλήθηκε προς την Hellenic Train σχετικά με τις συνθήκες λειτουργίας των μετασχηματιστών και με τη μέτρηση αερίων στα έλαια σιλικόνης η απάντηση της Hellenic Train (ΑΠ 384.24.Γ3./27-5-2024) απάντησε ότι (εδάφιο (ε)): "Μετρήσεις ύπαρξης αερίων δεν προβλέπονται και δεν γίνονται στους εν λόγω μετασχηματιστές καθότι διαθέτουν την ασφαλιστική διάταξη Buchholz (Bucholz relay), η οποία σε περίπτωση ανίχνευσης αερίων τον θέτει εκτός λειτουργίας (transformator 2Φ31_ XB0270-10_Buchholzrelais.pdf)".

Με βάση το συγκεκριμένο αρχείο με τα δεδομένα του μετασχηματιστή, ο διαθέσιμος όγκος για συλλογή αερίων πριν ενεργοποιηθεί σήμα προειδοποίησης είναι 180 cm^3. Όσον αφορά τη διαδικασία από κει και πέρα, αναφέρεται ότι: "Τυχόν επιπλέον αναπτυσσόμενο αέριο διαφεύγει στο δοχείο διαστολής. Όταν ενεργοποιηθεί η προειδοποίηση, το αέριο πρέπει να εξεταστεί αμέσως για να αποφευχθεί η εξάπλωση του σφάλματος. Σε περίπτωση διαρροής στον μετασχηματιστή, ο άνω πλωτήρας βυθίζεται μαζί με τη στάθμη του υγρού σιλικόνης και το άνω σύστημα επαφής αποκρίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως όταν αναπτύσσεται αέριο. Εάν υπάρξει περαιτέρω απώλεια υγρού σιλικόνης, το δοχείο διαστολής και ο σωλήνας πάνω από το relay Buchholz καθώς και το ίδιο το relay Buchholz θα αδειάσουν, με αποτέλεσμα ο κάτω πλωτήρας που βυθίζεται να ενεργοποιήσει τη σχετική επαφή αλλαγής κατάστασης και να προκαλέσει έτσι την απενεργοποίηση του μετασχηματιστή". Δεν υπάρχει καμία καταγραφή ή αναφορά για ενεργοποίηση σήματος προειδοποίησης, άρα λογικά, ο μετασχηματιστής λειτουργούσε φυσιολογικά.

Ως προς τα προϊόντα θερμικής υποβάθμισης, ζητήθηκε από το ΓΧΚ η εξέταση δειγμάτων ελαίων των μετασχηματιστών για ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων καθώς και μέτρηση σημείου ανάφλεξης των ελαίων εάν υπήρχε επαρκής ποσότητα δείγματος. Πέραν του σημείου ανάφλεξης που είναι η βασική μέτρηση για την εκτίμηση της αναφλεξιμότητας ενός ελαίου, ο ποσοτικός προσδιορισμός των κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων ζητήθηκε επειδή βρέθηκαν εργασίες στις οποίες σχετίστηκε η περιεκτικότητα του ελαίου σε κυκλικά διμεθυλοσιλοξάνια με τη μείωση στο σημείο ανάφλεξης του ελαίου.

Τα δείγματα που αποστάλθηκαν στο ΓΧΚ για μετρήσεις ήταν τα ακόλουθα:

- Δείγμα 1: έλαιο μετασχηματιστή από την 1η ηλεκτράμαξα της εμπορευματικής αμαξοστοιχίας (120022), σε ποσότητα 600 ml (ΑΠ ΕΜΠ 33-1/16-10-2024).
- Δείγμα2: έλαιο μετασχηματιστή από τη 2η ηλεκτράμαξα της εμπορευματικής αμαξοστοιχίας (120012), σε ποσότητα 100 ml (ΑΠ ΕΜΠ 33-2/16-10-2024).
- Δείγμα 3: Υγρό από αγωγό του μετασχηματιστή στην ηλεκτράμαξα της επιβατικής αμαξοστοιχίας 9120023), σε ποσότητα 400 ml (ΑΠ ΕΜΠ 33-3/16-10-2024).
- Δείγμα 4: Υγρό από αντλία του μετασχηματιστή στην ηλεκτράμαξα της επιβατικής αμαξοστοιχίας (120023), σε ποσότητα 9 ml (ΑΠ ΕΜΠ 33-4/16-10-2024).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων κοινοποιήθηκαν στις 20/12/2024 (ΑΠ ΕΜΠ 44/12-7-2024). Από τα δείγματα αυτά, επαρκή ποσότητα για μέτρηση του σημείου ανάφλεξης είχαν τα υπ' αριθμόν 1 και 3, αλλά μέτρηση έγινε μόνο στο Δείγμα 1 επειδή το Δείγμα 3 ήταν υδατικό διάλυμα, και ως εκ τούτου εκτός πεδίου εφαρμογής της μεθόδου προσδιορισμού σημείου ανάφλεξης ανοιχτού δοχείου κατά ASTM D92. Το σημείο ανάφλεξης του Δείγματος 1

μετρήθηκε στους 288 °C, τιμή η οποία χαρακτηρίζεται απόλυτα φυσιολογική και ασφαλής για δείγμα ελαίου σιλικόνης σε χρήση. Όπως αναφέρεται στο αρχείο Bayer Silicones Baysilone Fluids M με τα χαρακτηριστικά των ελαίων σιλικόνης όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στους μετασχηματιστές Siemens της Hellenic Train, το σημείο ανάφλεξης ενός ελαίου σιλικόνης κατηγορίας 50 EL είναι της τάξης των 300 °C. Προκύπτει μια διαφορά της τάξης των 12 °C μεταξύ του χρησιμοποιημένου ελαίου και του φρέσκου ελαίου, κάτι που εκτιμάται ως αναμενόμενο και φυσιολογικό.

Όσον αφορά τις μετρήσεις συγκέντρωσης κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων στα δείγματα, μετρήθηκε η συγκέντρωση των εξαμεθυλο κυκλο τρι σιλοξάνιο (D3) οκταμεθυλο κυκλο τρι σιλοξάνιο (D4) και δεκαμεθυλο κυκλο τρι σιλοξάνιο (D5). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

	D3	D4	D5
Δείγμα 1-A	<2 mg/kg	<2 mg/kg	138,6 mg/kg
Δείγμα 1-B	<2 mg/kg	<2 mg/kg	138,5 mg/kg
Δείγμα 2-A	<2 mg/kg	<2 mg/kg	3,0 mg/kg
Δείγμα 2-B	<2 mg/kg	<2 mg/kg	2,9 mg/kg
Δείγμα 3-A	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
Δείγμα 3-B	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
Δείγμα 4-A	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
Δείγμα 4-B	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg

Όπως αναφέρει η έκθεση του ΓΧΚ για τις μετρήσεις, τα 2 mg/kg είναι το όριο αναφοράς (συγκέντρωση στο δείγμα που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του χαμηλότερου προτύπου βαθμονόμησης), ουσιαστικά δηλαδή κάτω από το όριο ανίχνευσης με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Όλες οι μετρήσεις βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό σημαίνει ότι και για τα δείγματα για τα οποία δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης να μπορεί να εκτιμηθεί ότι το σημείο ανάφλεξης τους ήταν το αναμενόμενο.

Στην απάντηση του ερωτήματος: Όσον αφορά την καύση, τα έλαια σιλικόνης με αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να αναφλεγούν όταν η θερμοκρασία στο χώρο υπερβεί τους 300 °C και εν συνεχεία να καούν. Στο έγγραφό της η Hellenic Train αναφέρει ότι: "Σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας, η θερμοκρασία του μετασχηματιστή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες εξωτερικούς, όπως η θερμοκρασία περιβάλλοντος, και εσωτερικούς, όπως η τιμή της ζητούμενης και της παραγόμενης ισχύος η οποία διαρκώς μεταβάλλεται. Σύμφωνα με τον Κατασκευαστή θεωρείται υπερβολική όταν υπερβαίνει τους 155 °C στην περιέλιξη του μετασχηματιστή και τους 90 °C στο υγρό σιλικόνης. (σελ. 4/5, παρ. 2.2.1, Κεφ. 2, "Transformator1T2_EZAT6844_Haupttransformator.pdf")". Επομένως, η θερμοκρασία των ελαίων πρέπει να ήταν στην περιοχή των 90 °C και κατά συνέπεια πολύ χαμηλότερη του σημείου ανάφλεξης των ελαίων. Άρα, όσον αφορά την καύση, είναι λογικό να υποτεθεί ότι τα έλαια σιλικόνης συμμετείχαν στην πυρκαγιά λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούσαν μετά την ανάπτυξη της πύρινης σφαίρας.

Δημήτριος Καρώνης
Καθηγητής ΕΜΠ.